Das Zustandsdiagramm Schwefeleisen-Eisen.

Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs.

Der Königlichen Technischen Hochschule zu Breslau
vorgelegt am 28. Oktober 1911

von

Dipl.-Ing. Erich Becker aus Wiesau, Krs. Sagan.

Genehmigt am 20. November 1911.

Referent: Dozent Dr.-Ing. Oberhoffer.
Korreferent: Professor K. Friedrich.

Düsseldorf
Verlag Stahleisen m. b. H.
1912

44703

Das Zustandsdiagramm Schwefeleisen-Eisen.

Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs.

Der Königlichen Technischen Hochschule zu Breslau
vorgelegt am 28. Oktober 1911

von

Dipl.-Ing. **Erich Becker** aus Wiesau, Krs. Sagan.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Genehmigt am 20. November 1911.

Referent: Dozent Dr.-Ing. Oberhoffer.
Korreferent: Professor K. Friedrich.

Düsseldorf
Verlag Stahleisen m. b. H.
1912

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549813_0069

Meinen lieben Eltern.

Das vollständige Zustandsdiagramm für das System FeS-Fe wurde von Treitschke und Tammann* im Jahre 1906 ausgearbeitet. Dasselbe ist in Abb. 1 wiedergegeben. Da jedoch darin eine Anzahl von abnormen Erscheinungen vorhanden sind, welche die beiden Forscher dem Gehalt des Schwefeleisens an Oxyden zuschreiben, so konstruierten sie, um die Vorgänge bei der Abkühlung der flüssigen Mischungen von FeS und Fe übersichtlich darzustellen, das in Abb. 2 gezeichnete Diagramm. In dieser Form ist dasselbe in die einschlägigen Lehrbücher übergegangen. Das Wesentliche an diesem Diagramm ist:

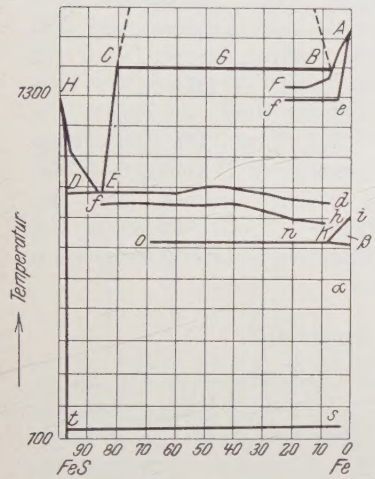

Abb. 1. Zustandsdiagramm FeS-Fe nach Treitschke und Tammann (1906).

1. die teilweise Nichtmischbarkeit von FeS und Fe beim Schmelzpunkte des Eisens;

2. das Vorhandensein eines eutektischen Gemisches mit 85 % FeS und von Mischkristallen bei den Endgliedern. — Daß keine chemische Verbindung zwischen den Komponenten existiert und daß bei 130 ° eine polymorphe Umwandlung stattfindet, hatten schon Le Chatelier und Ziegler** 1902 konstatiert.

Im Jahre 1910 kam Friedrich† auf Grund orientierender Versuche zu der Ueberzeugung, daß das Zustandsdiagramm FeS-Fe wesentlich einfachere Verhältnisse aufweist. Danach ist dem System folgendes fremd:

1. das Vorhandensein größerer Mischkristallfelder bei den Endgliedern,

2. das Zusammenfallen der beiden Umwandlungspunkte des Eisens und

3. die stark ausgeprägte Schichtenbildung im flüssigen Zustande bei 1400 ° zwischen 8 und 80 % FeS.

Friedrich will jedoch aus seinem Uebersichtsdiagramm, das in Abb. 3 wiedergegeben ist, keine weiteren Schlüsse gezogen wissen, weil seine Versuche nur orientierender Art gewesen und ohne chemische Analyse durchgeführt sind.

Eine eingehende Nachprüfung des für die Hüttenkunde wichtigen Diagrammes unter steter chemisch-analytischer Kontrolle der fallenden Legierungen schien daher wünschenswert.

Ausgangsmaterialien.

Da die Differenzen der Angaben über das System FeS-Fe im Zusammenhange mit der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien zu stehen scheinen, so mußte in erster Linie eine möglichst große Reinheit der zu verwendenden Materialien erstrebt werden.

Eisen ist genügend rein erhältlich. Es kam ein an Fremdkörpern sehr armes schwedisches Hufnageleisen zur Verwendung, dessen chemische Untersuchung folgende Analyse ergab:

C	= 0,060 %
Si	= 0,031 %
P	= 0,023 %
S	= 0,006 %
Mn	= 0,040 %
Fremdkörper	= 0,160 %

Schwieriger gestaltete sich die Beschaffung von reinem Schwefeleisen. Der Verbindung FeS entspricht ein Gehalt von 36,36 % Schwefel u. 63,64 % Eisen. Das zur Schwefelwasserstoffdarstellung benutzte käufliche Schwefeleisen enthält bedeutend weniger S. Die Analyse des von Kahlbaum in Stangan bezogenen Schwefeleisens ergab im Mittel aus drei Bestimmungen 27,27 % S = 75 % FeS. Auf der Schlifffläche waren drei Bestandteile zu unterscheiden. Körner aus metallischem Eisen, das

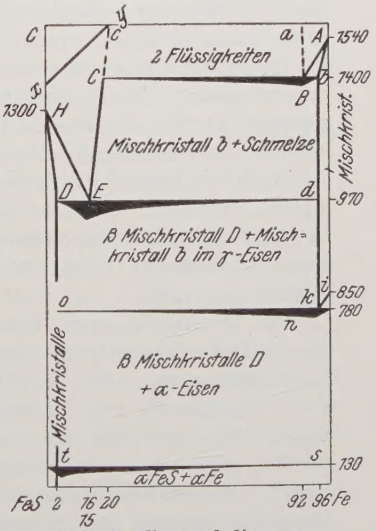

Abb. 2. Zustandsdiagramm FeS-Fe nach Treitschke und Tammann (1906).

---

* Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 49 (1906) S. 320.

** Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale 101 (1902) S. 368.

† Metallurgie, Bd. 7 (1910), S. 257.

Eutektikum FeS-Fe, und ein, seiner chemischen Zusammensetzung nach, aus Fe, S und O bestehendes Eutektikum, von dem später noch die Rede sein wird.

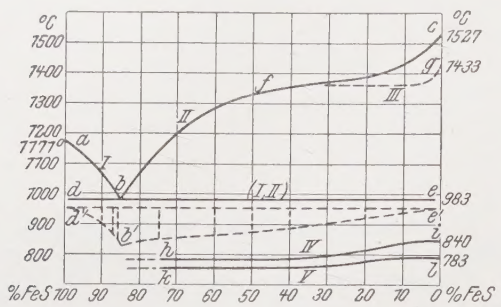

Abb. 3. Uebersichtsdiagramm nach Friedrich (1910).

Ziegler* hat im Handelsschwefeleisen durchschnittlich 30 % S = 82,5 % FeS und 17,5 % Fremdkörper gefunden, die aus Eisenoxydul und metallischem Eisen bestanden, während andere Verunreinigungen nur in unbedeutender Menge vorhanden waren.

Treitschke und Tammann benutzten zu ihren Arbeiten ein Schwefeleisen, das 28,25 ± 0,05 % S und 69,33 % Fe enthielt; die Differenz zu 100 % wurde als O angesehen. Diesem Sauerstoffgehalt schreiben sie die Tatsache zu, daß in den Schmelzen von 8 bis 25 % FeS die Kristallisation des gesättigten Mischkristalles b (siehe Abb. 1) sich innerhalb eines Temperaturintervalles vollzog, und daß die Temperatur, bei der aus den Fe-ärmeren Schmelzen, von 80 bis 30 % FeS, die Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles b vor sich ging, konstant und um 50 % höher gefunden wurde, als der Temperatur des Beginns der Kristallisation zwischen 25 bis 75 % FeS entsprach. Auch das Auftreten des Haltepunktes bei 923 %, entsprechend der Linie fh (Abb. 1) führen sie auf den Sauerstoffgehalt zurück.

Friedrich, dessen Resultate von denen dieser beiden Forscher erheblich abweichen, benutzte zu seinen Versuchen Schwefeleisen, das er aus Pyrit, dem die chemische Formel FeS_2 zukommt, durch Erhitzen herstellte.

Für die vorliegenden Untersuchungen konnte das käufliche Schwefeleisen wegen der Menge seiner Verunreinigungen nicht in Betracht kommen; es wurde vielmehr die von Friedrich benutzte Methode angewandt, welche, wie aus seinen Angaben hervorgeht**, sehr reines Schwefeleisen herzustellen gestattet. Der verwendete Schwefelkies stammte von Brosso in Piemont, und zwar wurden nur tadellose Kristalle davon benutzt. Die Analyse derselben ergab einen Gehalt von:

1. 53,45 % S,
2. 53,50 % S.

* Revue de métallurgie, Bd. 6, 1909, S. 495.

** Metallurgie Bd. 5 1908, S. 56 und Bd. 7 1910, S. 258.

Er wurde vor dem Erhitzen fein gepulvert, weil sonst infolge des Zerspringens der Kristalle Stücke aus dem Schmelzrohre herausgeschleudert wurden. Bei etwa 700 ° begannen starke Schwefeldämpfe aufzutreten, die sich bei höherer Temperatur entzündeten. Nach dem Verschwinden der Flamme fing das Material an, zu schmelzen. Die zuerst entstehende Schmelze war stets dickflüssig und hatte einen höheren Schwefelgehalt, als dem reinen Schwefeleisen entspricht. Wurde die Temperatur etwa 10 Min. auf 1350 bis 1400 ° gehalten, so wurde sie dünnflüssig, ihr S-Gehalt und Erstarrungspunkt wurde niedriger. Der Schwefelgehalt sank jedoch nur wenig unter die Zusammensetzung von FeS. So hatte eine Schmelze, die unmittelbar nach dem Einschmelzen dickflüssig war und 38,2 % Schwefel enthielt, nach sechsmaligem Einschmelzen bei 1360 ° noch 35,8 % S = 98,45 % FeS. Wurde der Heizstrom abgestellt, sobald durch Rühren mit dem Schutzrohr festgestellt werden konnte, daß die Schmelze dünnflüssig war, so erhielt ich stets Reguli, deren Zusammensetzung derjenigen der Verbindung FeS sehr nahe kam. Die Erstarrungstemperaturen einer Anzahl von Schmelzen, die bei der FeS-Darstellung erhalten wurden, und ihre Analysen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die späterhin zur Ermittlung der Erstarrungstemperatur von FeS benutzt ist.

Apparatur.

Weiter wurde zur Erzielung günstiger Vorbedingungen besonderes Gewicht darauf gelegt, bei der Herstellung der Schmelzen Oxydationswirkungen zu vermeiden. Deshalb wurde der Kryptolreagensrohrofen nach Friedrich benutzt, der ein Arbeiten in indifferentem Gasstrom überflüssig macht; denn entweder bildet sich, wenn Luft eindringt, CO, das keinen merklichen Einfluß auf die Schmelzmasse ausübt, oder es diffundieren — wie in diesem Falle — Schwefeldämpfe durch die Wände des Schmelzrohres nach außen, sodaß die Schmelzmasse von Schwefeldämpfen umhüllt ist.*

Als Schmelzrohre dienten reagensrohrähnliche unglasierte Porzellangefäße aus der Königlichen Porzellanmanufaktur Berlin, die eine Erhitzung bis 1600 ° gut aushielten. Die Schutzrohre für das Thermoelement waren aus glasiertem Porzellan und hatten eine lichte Weite von 3 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Sie wurden von der Schmelze fast garnicht angegriffen und sind niemals zerstört worden, auch wenn sie in einer Schmelze mehrere Male abwechselnd erhitzt und bis etwa 700 ° wieder abgekühlt wurden. Bei Temperaturen über 1500 ° allerdings wurden die Schutzrohre weich sodaß nicht mehr mit ihnen umgerührt werden konnte. Bei den eisenreichsten Legierungen, die fast bis 1600 ° erhitzt wurden, kamen daher dünne Quarzrohre von der Deutschen Quarzglasgesellschaft mit

* Friedrich, Metallurgie Bd. 5 1908, S. 25.

3 mm lichter Weite und ½ mm Wandstärke zur Verwendung, welche sich sehr gut bewährten.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement der Kombination Platin - Platinrhodium in Verbindung mit einem Millivoltmeter von Siemens & Halske mit einem Meßbereich von 0—1600 °. Es wurden zwei solcher Thermoelemente von 0,2 mm Drahtstärke benutzt, deren Korrekturwerte bei höheren Temperaturen, wie unten angegeben ist, die gleichen waren. Sie wurden geeicht durch Ermittlung der Erstarrungstemperaturen von Sn, Zn, Sb, Ag, Au und Ni. Zugrunde gelegt wurden dafür folgende Zahlen:

1. Sn 232 ° (nach Reinders, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900).
2. Zn 419 ° (nach Holborn und Day, Zeitschr. f. phys. Chem. 1900).
3. Sb 630 ° (ibidem).
4. Ag 961,5 ° (nach Holborn und Day, l. c.).
5. Au 1063,5 ° (nach Holborn und Day, Zeitschr. f. phys. Chem. 1901).
6. Ni 1451 ° (nach Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd.. 51, S. 225).

Die Korrekturen bei diesen Temperaturen betrugen für Thermoelement

	I	II
1.	+ 1,5 °	+ 3 °
2.	+ 6,5 °	+ 9 °
3.	+ 12,0 °	+ 15 °
4.	+ 23,0 °	+ 23 °
5.	+ 30,0 °	+ 30 °
6.	+ 45,0 °	+ 45 °

Die Kurve für die Korrekturen ist in Abb. 4 dargestellt. Von Zeit zu Zeit wurden die Elemente durch Feststellung des Goldschmelzpunktes nach dem von R. Loebe* angegebenen Verfahren kontrolliert. Eine merkliche Veränderung trat auch dann nicht ein, wenn ein Element neu gelötet werden mußte. Die Drähte waren durch dünne Quarzrohre isoliert. Die Ablesung erfolgte mit Hilfe einer selbsttätig arbeitenden Signaluhr nach R. Loebe** in gleichen Zeitintervallen von 15 Sekunden zumeist nur bis gegen 800 °, weil das Verhalten der Legierungen bei tieferen Temperaturen nach einer genaueren Methode besonders untersucht wurde.

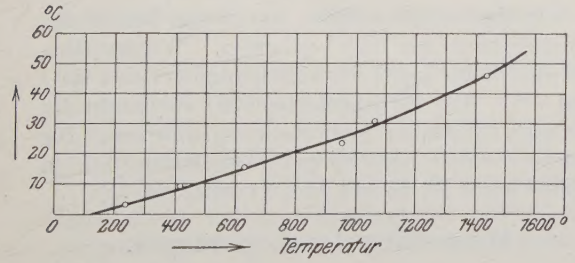

Abb. 4.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit war im allgemeinen geringer als bei den Versuchen von Treitschke und Tammann und von Friedrich. Sie betrug bei den Temperaturen von 1600 bis 1200 ° im Mittel 1,6 ° p. Sek. gegenüber 2 ° bzw. 1,8 ° p. Sek.

Um gleiche Abkühlungsbedingungen zu schaffen, wurde bei der Einwage darauf geachtet, daß die Schmelzen ein möglichst gleiches Volumen einnahmen. Für die eisenreichsten Schmelzen wurden 20 g benutzt, für die eisenärmeren infolge des Unterschiedes der spezifischen Gewichte bedeutend weniger.

Das spezifische Gewicht des verwendeten Eisens ermittelte ich mit Hilfe der Mohr-Westphalschen Wage zu 7,84, das eines Schwefeleisens mit 98,8 FeS zu 4,72. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation wurde dann auf gleiche Gewichte umgerechnet.

Probenahme und analytische Methode.

Bei der Probenahme für die Analyse war besonders bei den untereutektischen Schmelzen große Vorsicht nötig, weil die Legierungen infolge der Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes der sich ausscheidenden Eisenkristalle und der Mutterlauge eine starke Neigung zum Seigern zeigten. So ergab die mikroskopische Untersuchung, daß zahlreiche Reguli im unteren Teile bedeutend eisenreicher waren, als im oberen. Ein Regulus von durchschnittlich 55 % FeS enthielt z. B. oben 56,5 %, unten 53,3 % FeS. Die Entmischung zeigte sich am stärksten bei einer Schmelze, die im Mittel 44 % FeS enthielt, und deren oberer Teil 60 % FeS aufwies. Zu den Analysen wurden daher die Späne verwendet, die beim Zerschneiden der Reguli der Länge nach erhalten wurden.

Da bei allen Legierungen der Schwefel in Form von FeS vorhanden ist, so lag der Gedanke nahe, die Elliotsche Methode zur Schwefelbestimmung anzuwenden, die man zur Schwefelbestimmung im Eisen benutzt. Diese beruht darauf, daß der beim Auflösen der Eisenspäne in Salzsäure entstehende Schwefelwasserstoff in Kadmiumazetat eingeleitet und der Schwefelgehalt durch Titration des entstandenen Kadmiumsulfids mit Jod und Natriumthiosulfat ermittelt wird. Die Versuche in dieser Richtung schlugen aber bei Proben mit hohem Schwefelgehalt durchaus fehl, gleichgültig, ob mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure* oder nach Angabe von Konink** mit einem Zusatz von Zinnchlorür gearbeitet wurde. Die Resultate, welche durch die Bestimmung des Schwefels als Bariumsulfat kontrolliert wurden, fielen durchweg viel zu niedrig aus. Erst von etwa 20 % FeS abwärts lieferte die Methode Ergebnisse, die von den durch Bestimmung als Sulfat erhaltenen Werten nur wenig abwichen. Bei 9,36 % FeS war kein Unterschied mehr zu bemerken. Deshalb wurde nur bei geringerem FeS-Gehalte die Elliotsche Methode angewendet, zumal ein Aufschluß mit Alkalien wegen der erforder-

* Metallurgie Bd. 7, Heft 1.
** Metallurgie Bd. 7, Heft 1.

* Petren Stahl und Eisen Bd. 26 (1906), S. 544.
** Chem. Zeitung Bd. 19 (1895), S. 502.

lichen großen Materialmenge hier bereits Schwierigkeiten bot. Die FeS-reicheren Legierungen wurden mit Natriumkaliumkarbonat und Salpeter aufgeschlossen, etwa vorhandene Kieselsäure durch Eindampfen und Filtrieren entfernt, und schließlich wurde in der Siedehitze mit Chlorbarium gefällt. Der Niederschlag wurde stets erst nach 24 Stunden filtriert. Bei Kontrollanalysen ergaben sich stets gut übereinstimmende Resultate (vergl. Tabelle 2, Nr. 5, 9 und 21).

Der Schmelzpunkt des Schwefeleisens.

Nach Le Chatelier und Ziegler (l. c.) liegt der Schmelzpunkt des Schwefeleisens bei 950 °. Sie erhielten diese Temperatur bei Verwendung von Handelsschwefeleisen mit ca. 30 % S.

Treitschke und Tammann (l. c.), die reines Schwefeleisen durch Zusammenschmelzen von Eisenpulver und überschüssigem Schwefel herzustellen suchten, aber nur einen Höchstgehalt von 98,3 % FeS erreichen konnten, fanden dagegen den Erstarrungspunkt des Schwefeleisens durch Extrapolation viel höher, zu 1300 °.

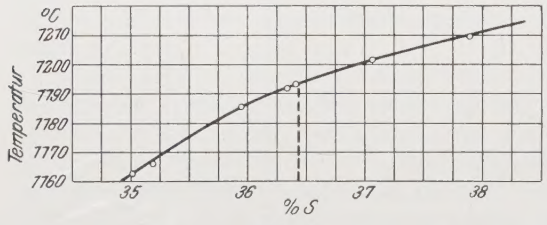

Abb. 5.

Friedrich* ermittelte ihn durch Interpolation zu 1171 °. Biltz**, der aus Ferrosulfat gefälltes und im Schwefelwasserstoffstrom bei 180 ° getrocknetes Schwefeleisen mit 36,65 % S und 63,43 % Fe verwendete, fand für ihn mit Hilfe eines optischen Pyrometers ohne Verwendung eines schwarzen Körpers 1160 °, bei Verwendung eines schwarzen Körpers 1197 ± 2 °. Und Bornemann† endlich stellte Schwefeleisen durch wiederholtes Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel her und erhielt ein Produkt von 36,45 % FeS, d. h. praktisch reines Schwefeleisen. Er fand als Erstarrungspunkt durch Interpolation 1194 °. Bornemann stellte im Gegensatz zu Treitschke und Tammann ferner fest, daß der Dissoziationsdruck des FeS weit unter einer Atmosphäre liegen muß, da es beim Erhitzen bis auf 1400 ° nur 0,2 % S verliert. Dieses Ergebnis wurde auch durch die von mir bei der FeS-Darstellung gemachten Beobachtungen bestätigt. Ich erhielt als Erstarrungstemperatur des reinen Schwefeleisens auf Grund der in Tabelle 1 zusammengestellten Daten durch Interpolation 1193 ° (s. Abb. 5). Das stimmt also mit dem von Bornemann gefundenen Werte genau überein; der Unterschied gegenüber den Bestimmungen von Friedrich und Biltz (1171 ° und 1160 bzw. 1197 ± 2 °) liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Nur die Werte von Le Chatelier und Ziegler und von Treitschke und Tammann fallen aus der Reihe dieser Resultate ganz heraus. Das Resultat von Le Chatelier und Ziegler erklärt sich aus der Verwendung von Handelsschwefeleisen mit ca. 30 % S = 82,5 % FeS. Dasselbe besteht also zum größten Teile aus dem eutektischen Gemisch, welches, zumal da das käufliche Schwefeleisen noch Eisenoxydul enthält, bei einer 950 ° nahe liegenden Temperatur erstarrt. Der von Treitschke und Tammann gegebene Wert ist durch Extrapolation ermittelt, ein Verfahren was zu ungenau für diesen Zweck sein dürfte, und stützt sich außerdem nur auf die Untersuchung zweier Schmelzen mit 96,5 und 98,3 % FeS. Den Kristallisationsbeginn der ersten Schmelze ist (ohne Unterkühlung) zu 1110 ° gefunden, was, wenn man die Unterkühlung in Rechnung zieht, mit meiner Resultaten ungefähr übereinstimmt, während derselbe Wert für die zweite Schmelze zu 1234 ° (mit Unterkühlung) ganz ungewöhnlich hoch ermittelt ist.

Zahlentafel 1.

Nr.	% S	% FeS	Erstarrungstemperatur	Bemerkungen
1.	38,2		1213 °	nach dem 2. Einschmelzen
			1191 °	nach dem 3. Einschmelzen
			1186 °	nach dem 5. Einschmelzen
	35,8	98,45	—	nach dem 6. Einschmelzen
2.	35,00	96,25	1163 °	
3.	35,17	96,70	1165 °	
4.	35,90	98,80	1186 °	
5.	36,30	99,82	1191 °	
6.	36,33	99,91	1192 °	
7.	37,00		1200 °	
8.	37,78		1208 °	

Die thermischen Effekte des verwendeten Eisens.

Für das benutzte Eisen wurde der Beginn der Kristallisation bei 1525 ° gefunden. Weitere thermische Effekte zeigte die Abkühlungskurve bei 900 ° und 748 °. Der Perlitpunkt bei 700 ° war wegen des geringen C-Gehaltes nicht mehr zu bemerken. Die entsprechenden Abkühlungskurven finden sich in Abb. 6 unter Nr. 23 und Abb. 11 unter Nr. 1.

Herstellung der Legierungen.

Zur Herstellung der verschiedenen Legierungen wurde nun das Eisen in bereits geschmolzenes Schwefeleisen eingetragen. Nur bei den eisenreichsten Schmelzen wurde zur Vermeidung von Schwefelsverlusten das Eisen zuerst eingeschmolzen. Das Thermoelement wurde erst eingesetzt, wenn das Material vollständig geschmolzen war, damit es möglichst wenig unter den Schmelzdämpfen zu

* Metallurg. 5 (1908), S. 55.
** Zeitschr. f. anorg. Chem. 59 (1908), S. 279.
† Metallurg. 5 (1908), S. 64.

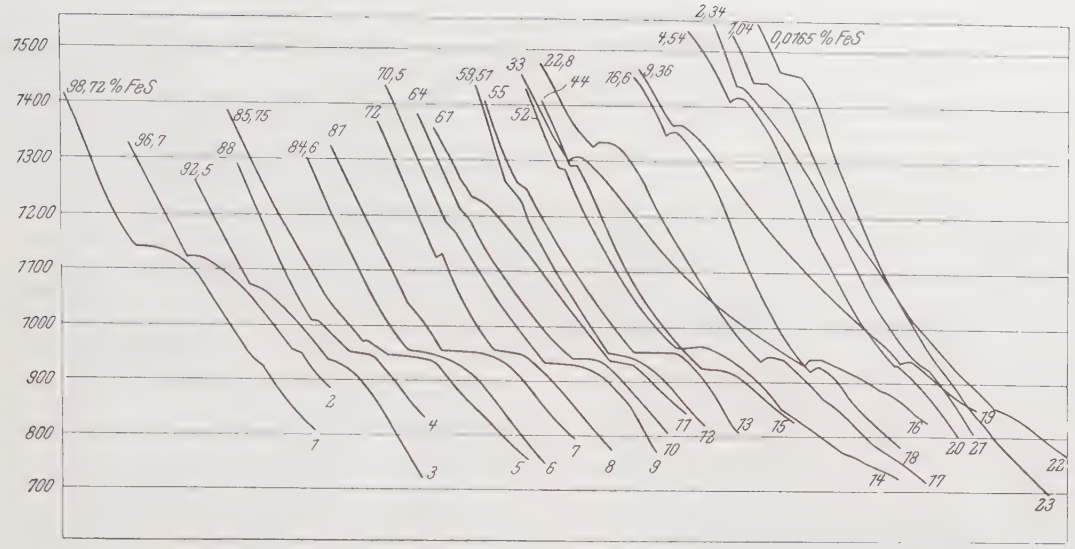

Abb. 6.

leiden hatte. Nachdem die Schmelzen gründlich durchgerührt waren, wurde die Abkühlungskurve aufgenommen.

Der Umstand, daß die Legierungen seigern, daß also die Lötstelle des Thermoelementes sich dann in einer FeS-ärmeren Zone befindet, als dem mittleren FeS-Gehalte entspricht, kann auf die Temperaturbestimmungen des Kristallisationsbeginns keinen Einfluß ausüben, da die Entmischung erst nach dem Auftreten der ersten Kristalle einsetzt.

Das Schmelzdiagramm.

Die gewonnenen Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Diese enthält die Zusammensetzung der Legierungen in Gewichtsprozenten, die Temperaturen, bei denen Knick- und Haltepunkte beobachtet wurden, sowie die Zeitdauer der eutektischen Kristallisationen bezogen auf gleiches Gewicht und gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit.

Die erhaltenen Abkühlungskurven selbst sind ohne Temperaturkorrekturen in Abb. 6 nebeneinander gezeichnet; sie zeigen mit wenigen Ausnahmen:

1. einen Knickpunkt, der den Beginn der Kristallisation andeutet, und
2. einen Haltepunkt, der stets bei der gleichen Temperatur, 985 °, auftritt.

Bei den Kurven Nr. 22 und 23, die dem praktisch reinen Eisen und der Legierung mit 1,040 % FeS entsprechen, ist bei 985 ° kein Haltepunkt mehr zu bemerken.

Bei der Kurve Nr. 6 ist kein Knick vorhanden, sie zeigt nur den Haltepunkt bei 985 °.

Bei den Abkühlungskurven der eisenreichsten Schmelzen Nr. 13 bis 23 findet sich in der Nähe von 900 ° ein thermischer Effekt schwach angedeutet.

Durch graphische Darstellung der thermisch gefundenen Werte und durch Interpolation der entsprechenden Punkte ergibt sich der obere Teil des in Abb. 7 dargestellten Zustandsdiagramms mit der Liquiduskurve ACB und der eutektischen Horizontalen a b. Die beiden Kurvenäste AC und BC, von denen der erste seinen Ausgang bei 1193 °, dem Erstarrungspunkte des reinen Schwefeleisens, nimmt, während sich der andere von 1525 °, dem Schmelzpunkte des Eisens herabsenkt, schneiden sich im Punkte C auf der Horizontalen des nonvarianten

Zahlentafel 2.

Nr.	% FeS	% S	Beginn der Kristallabscheidung	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
1.	99,91	36,33	1192 °	—	—
2.	98,72	35,90	1186 °	965 °	—
3.	96,70	35,17	1165 °	980 °	21 sek
4.	92,50	33,64	1114 °	975 °	85 „
5 a.	88,00	32,00	1047 °	985 °	90 „
5 b.	87,98	31,99			
6.	85,75	31,18	1010 °	985 °	148 „
7.	84,60	30,80	—	986 °	220 „
8.	81,00	29,50	1077 °	986 °	164 „
9 a.	72,00	26,18	1179 °	985 °	120 „
9 b.	72,05	26,20			
10.	72,10	26,21	1193 °	985 °	130 „
11.	70,50	25,60	1226 °	967 °	200 „
12.	64,00	23,26	1255 °	980 °	150 „
13.	61,00	22,19	1285 °	986 °	—
14.	59,51	21,64	1300 °	985 °	96 „
15.	55,00	20,00	1307 °	989 °	136 „
16.	52,00	18,80	1321 °	977 °	120 „
17.	44,00	16,00	1342 °	960 °	76 „
18.	33,00	12,00	1363 °	972 °	42 „
19.	22,80	8,29	1391 °	977 °	50 „
20.	16,60	6,04	1411 °	963 °	45 „
21 a.	9,36	3,41	1430 °	970 °	26 „
21 b.	9,40	3,42			
22.	4,54	1,65	1478 °	961 °	15 „
23.	2,34	0,85	1495 °	960 °	
24.	1,040	0,378	1503 °	—	—
25.	0,0165	0,006	1525 °	—	—

Gleichgewichts bei 85 % FeS und 985 °. Das linke Kurvenstück AC entspricht der beginnenden Abscheidung von Schwefeleisenkristallen, bezw. der

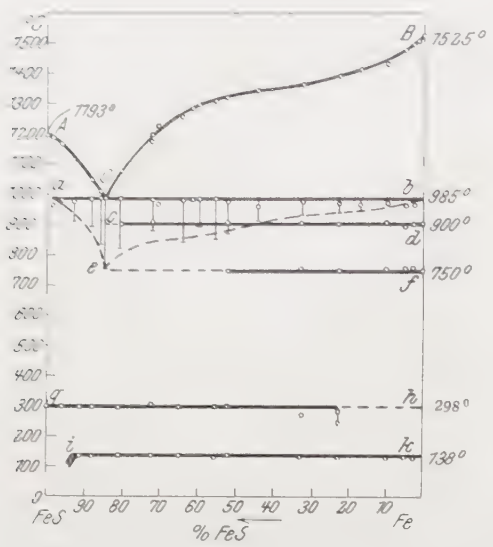

Abb. 7.

FeS-reichen Kristallart, das rechte, BC, der beginnenden Erstarrung von Eisenkristallen, bzw. der eisenreichen Kristallart. Auf die Frage der Mischkristallbildung kommen wir später zurück. — Die eutektische Konzentration liegt demnach etwa bei 85 % FeS. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die Lage der Spitze des Zeitendreiecks bei ca. 85 % FeS. Die Dauer des eutektischen Haltepunktes hat bei der Schmelze von 84,6 % FeS ihr Maximum erreicht. Die Abkühlungskurve dieser Schmelze weist nur den Haltepunkt bei 985 ° auf. Die Lage des Eutektikums stimmt also mit den Angaben von Treitschke und Tammann und von Friedrich überein.

Die eutektische Horizontale erstreckt sich nach dem thermischen Befunde über ein Konzentrationsgebiet von 1,04 bis 98 % FeS. Wir werden später sehen, daß sie auf Grund der mikroskopischen Beobachtungen auf der rechten Seite bis fast zum reinen Eisen hin verlängert werden kann.

Die thermischen Effekte um 900 ° in den eisenreichen Schmelzen Abb. 6 Nr. 13 bis 23 rühren von der Umwandlung des γ-Eisens in β-Eisen her; von ihnen wird später noch die Rede sein.

Die so gefundenen Linien des Diagramms zeigen wesentliche Abweichungen gegenüber dem Diagramm von Treitschke und Tammann, schließen sich dagegen eng an das von Friedrich auf Grund orientierender Versuche konstruierte Zustandsdiagramm an. Sie bestätigen durchaus dessen Vermutungen, daß die Neigung zur Schichtenbildung zwischen 8 und 80 % FeS bei 1400 ° unvergleichlich geringer ist, als Treitschke und Tammann angeben. Wohl weist die Kurve BC (Abb. 7) in der Gegend von 50 % FeS einen Wendepunkt auf, der auf eine solche Entmischung hindeuten könnte, doch war bei keiner Schmelze in dem erwähnten Konzentrationsintervall bei 1400 ° ein Haltepunkt zu beobachten, der bei unvollständiger Mischbarkeit im flüssigen Zustande dort deutlich wahrnehmbar sein müßte. Die Kurven Nr. 9 bis 17 in Abb. 6, welche Schmelzen dieses Intervalles angehören, zeigen im Gegenteil nur einen sehr schwachen Knick des Kristallisationsbeginnes, der außerdem bei tieferen und je nach der Konzentration verschiedenen Temperaturen liegt.

Auch von einem Kristallisationsintervall, das nach den Angaben der beiden Forscher bei Schmelzen mit 10, 20 und 30 % FeS bei 1345 bis 1300 ° auftreten soll, und von einem Haltepunkt bei 923 ° konnte ich nichts bemerken.

Ebenso fand sich kein Anhalt für die punktierte Linie f g in Abb. 3, die Friedrich selbst auf Verunreinigungen des Materials zurückführt.

Es ergibt sich somit, daß bei Verwendung reinen Schwefeleisens die Verhältnisse für das Zustandsdiagramm FeS - Fe sich bedeutend einfacher gestalten, als bisher angenommen wurde, und daß der obere Teil des Diagramms die Merkmale des Erstarrungstypus Va. nach Roozeboom aufweist.

Umwandlungen im kristallisierten Zustande.

Aber auch über das Verhalten des Systems FeS-Fe im festen Zustande finden sich in der Literatur einander widersprechende Angaben. Von beiden Komponenten, FeS und Fe, sind Modifikationsänderungen im kristallisierten Zustande bekannt.

Treitschke und Tammann (l. c.) fanden, daß der Umwandlungspunkt des γ-Eisens in β-Eisen bei 850 ° durch steigenden FeS-Gehalt erniedrigt wird, bis von 4 % FeS abwärts beide Umwandlungspunkte zusammenfallen. Friedrich dagegen fand Anhalt dafür, daß beide Umwandlungspunkte bleiben, aber bei höherem FeS-Gehalt etwas herabgedrückt werden.

Eine polymorphe Umwandlung des Schwefeleisens ermittelten Le Chatelier und Ziegler (l. c.) sowohl durch Vergleich der Ausdehnung des Schwefeleisens in der Wärme mit der eines Porzellanstückes als auch auf dilatometrischem Wege. Ihre Ergebnisse sind in Abb. 8 und 9 dargestellt. Darnach liegt dieser Umwandlungspunkt zwischen 130 und 150 °. Mit sinkender Temperatur tritt bei 140 ° eine Kontraktion des Schwefeleisens ein, welcher dann bei 120 ° eine starke Dilation folgt. Nach Treitschke und Tammann (l. c.) tritt auch bei den Legierungen zwischen FeS und Fe bis zu einem Gehalt von 95 % Fe bei 128 ± 5 ° ein Haltepunkt auf den Abkühlungskurven auf, welcher proportional dem FeS-Gehalt bis 85,6 % FeS zunimmt. Oberhalb dieser Konzentration nimmt er ab; die Schmelze mit 98,3 % FeS wurde von Treitschke und Tammann daraufhin nicht untersucht. Die dadurch angedeutete Umwandlung ist von erheblicher Dilatation und Energieänderung begleitet.

Rinne und Böke* finden den Modifikationsumschlag bei 138°, aber nur bis zu 93% FeS.

Beim reinen FeS findet auch Friedrich diese Modifikationsänderung nicht.

Eine Beobachtung bei Herstellung der Versuchsschmelzen gab nun zu der Vermutung Anlaß, daß noch ein zweiter Umwandlungspunkt des Schwefeleisens bei höheren Temperaturen vorhanden ist. Wenn nämlich nach dem Aufnehmen der Abkühlungskurven bis ca. 750° abwärts die Schmelzröhren zur schnelleren Abkühlung aus dem Kryptolofen gezogen wurden, so zersprangen sie bereits, als im Innern des Regulus noch eine Temperatur von etwa 450° herrschte. Diese Zersplitterung der Schmelzröhren, welche am heftigsten beim Schmelzen mittlerer Konzentration auftrat, konnte unmöglich mit dem von Treitschke und Tammann beobachteten Umwandlungspunkte bei 130° im Zusammenhange stehen.

Le Chatelier und Ziegler weisen nun auf Grund ihrer dilatometrischen Versuche (s. Abb. 8 und 9) bereits daraufhin, daß oberhalb 220° jedenfalls noch ein zweiter Umwandlungspunkt vorhanden ist. Trotzdem ist derselbe in allen späteren Arbeiten über Schwefeleisen unberücksichtigt geblieben und bisher noch nicht thermisch nachgewiesen.

Um die widersprechenden Angaben und die gemachten Beobachtungen aufzuklären, wurde das System FeS-Fe im festen Zustande einer genaueren Untersuchung unterworfen. Da wir es bei den Modifikationsänderungen im festen Zustande oft mit geringen Energieänderungen und geringen Umwandlungsgeschwindigkeiten zu tun haben, so daß sie auf den gewöhnlichen Abkühlungskurven nicht festgestellt werden können, wurde hier die für die Haltepunktbestimmung im Eisen übliche, von Robert Austen begründete Methode zur Haltepunktbestimmung benutzt, bei welcher die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier gegeneinander geschalteter Thermoelemente an einem hochempfindlichen Galvanometer gemessen wird. Dabei liegt die Lötstelle des einen Elementes in dem Versuchsstück, die des anderen in einem Vergleichskörper von Porzellan. Es kamen Thermoelemente der Kombination Platin-Platinrhodium zur Verwendung in Verbindung mit einem Differentialgalvanometer der Firma Siemens & Halske, dessen Skalenteile je 0,00002 Volt entsprechen. Die Erhitzung erfolgte in einem horizontal gelagerten Platinwiderstandsofen mit heizbarem Boden nach R. Loebe.**

Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug bei 400° etwa 50 Sek für 10° d. h. 0,2°/Sek.

Die Ausführung der Versuche begegnete erheblichen Schwierigkeiten, weil die FeS-reicheren Schmelzen leicht zerbröckelten. Die FeS-reichsten Legierungen wurden deshalb in kleine Formen gegossen, auf einer Seite geglättet und mit den Formen zusammen erhitzt (s. Abb. 10). Dadurch wurde allerdings in manchen Fällen bewirkt, daß die Versuchsstücke im Ofen nicht mehr so eng zusammengedrängt lagen, daß die Temperatur an beiden Lötstellen ganz dieselbe war. Das Galvanometer zeigte von vornherein einen Ausschlag, und die Abkühlungskurve verläuft nicht horizontal, sondern fällt langsam ab (s. Abb. 11 Nr. 8, 14, 15). Die Haltepunkte treten aber trotzdem deutlich hervor. Aus denselben Gründen und wegen der beschränkten Materialmenge konnten nicht überall gleich große Versuchsstücke verwendet werden. Daher ist leider aus der Größe der Zeigerausschläge kein unmittelbarer Schluß auf die Intensität der Umwandlungen bei verschiedenen Konzentrationen zu ziehen, sodaß die Konzentration, bei welcher das Maximum der Wärmetönung liegt, nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

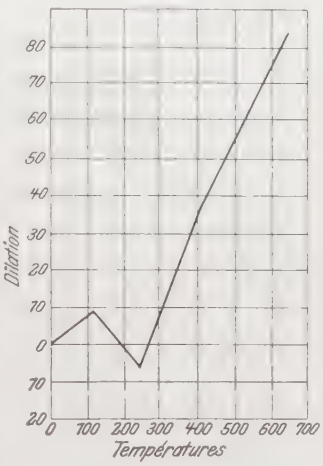

Abb. 8.

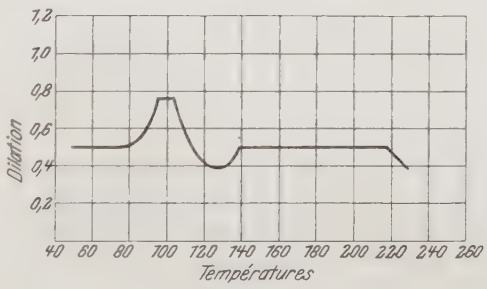

Abb. 9.

Um auf jeden Fall eine Oxydation zu vermeiden, wurde in einer CO-Atmosphäre gearbeitet. In einzelnen Fällen, wo es nur darauf ankam, die Umwandlungspunkte des Schwefeleisens zu bestätigen, wurde, um jede Oxydation auszuschließen, die Erhitzung nur bis 500° getrieben.

Die Ergebnisse der Versuche finden sich in Tabelle 3; die Kurven selbst sind in Abb. 11 wiedergegeben. Temperaturkorrekturen sind in Abb. 11 nicht angebracht.

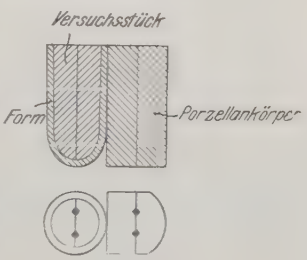

Abb. 10.

* Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 53 (1907), S. 338.

** Bezugsquelle: Vereinigte chemisch-metallurgische und metallographische Laboratorien, Berlin, Adlerstraße 7.

Zahlentafel 3. Haltepunkte.

Nr.	% FeS	% S	1	2	3	4
1.	0,0165	0,006	902°	749°	—	—
2.	2,34	0,85	901°	759°	—	130°
3.	4,54	1,65	891°	757°	—	130°
4.	9,40	3,42	911°	753°	—	130°
5.	22,80	8,29	901°	748°	246—86°	130°
6.	33,00	12,00	905°	754°	268°	130°
7.	52,00	18,90	909°	748°	298°	136°
8.	55,00	20,00			298°	130°
9.	65,00	23,62			298°	135°
10.	72,00	26,18	911°	—	303°	133°
11.	81,00	29,43	901°	743°	293°	135°
12.	89,00	32,40			293°	133°
13.	91,00	33,06			290°	
14.	96,00	34,90			298°	—
15.	—	36,50			298°	—

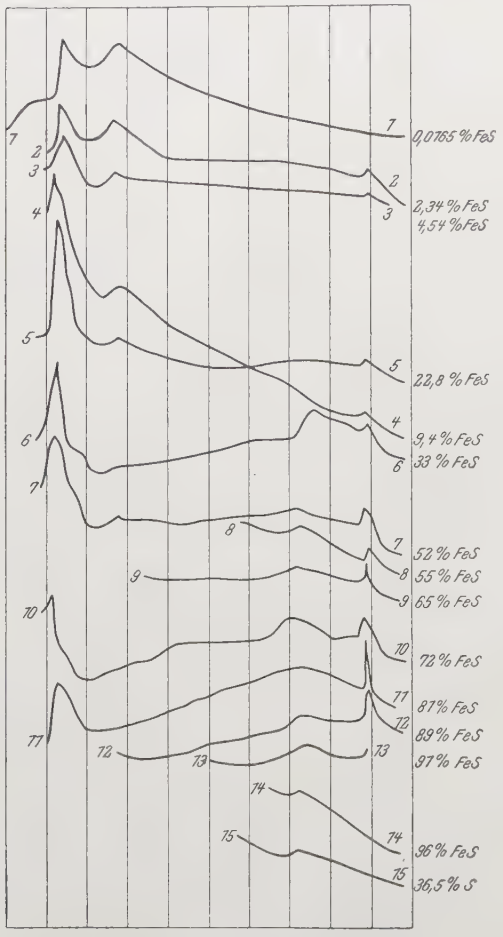

Abb. 11.

a) Die Modifikationsänderungen des Eisens.

Aus der Tabelle und den Kurven (Abb. 11) ergibt sich zunächst ganz deutlich, daß der Schwefel auf die Umwandlungspunkte des Eisens keinen Einfluß ausübt; sie bleiben nebeneinander und bei der gleichen Temperatur, wie im praktisch schwefelfreien Eisen bestehen. Der Umwandlungspunkt des γ-Eisens in β-Eisen zeigt sich noch bei 81 % FeS, derjenige des β-Eisens in die α-Form, welcher eine geringere Intensität besitzt, ist dort nicht mehr zu bemerken, während er bei 52 % FeS noch deutlich sichtbar ist. Ich fand also auch in diesem Punkte die von Friedrich ausgesprochenen Vermutungen bestätigt (s. oben). Daß Friedrich die Umwandlungspunkte von ca. 20 % FeS an bei niedrigen Temperaturen findet, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Genauigkeit der Methode der gewöhnlichen Abkühlungskurven nicht hinreicht, um die Modifikationsänderungen des Eisens im festen Zustande, zumal dessen Anteil am Aufbau der Legierung mit steigendem FeS-Gehalte abnimmt, genau festzulegen. Ein Blick auf die Temperaturenwerte der eutektischen Kristallisation in Tabelle 2 scheint das zu bestätigen. Denn bei den FeS-ärmsten Schmelzen findet sich der eutektische Haltepunkt bei 970 und 960° statt bei 985°.

Daß die beiden Umwandlungspunkte des Eisens im System FeS-Fe bei der gleichen Temperatur auftreten, wie beim schwefelfreien Eisen, läßt den Schluß zu, daß wir es unterhalb 900° respektive 750° tatsächlich mit reinem β-bzw. α-Eisen zu tun haben und nicht mit FeS-haltigen Mischkristallen.

b) Die Modifikationsänderungen des Schwefeleisens.

Fernerhin ist auf den Kurven 4 bis 15 in Abb. 11 nach den erhaltenen Werten (vergl. Tabelle 3) bei 298° ein allerdings meist nicht sehr scharf gezeichnetes Maximum zu bemerken. Bei 22,8 % ist dasselbe schon sehr flach, bei noch niedrigerem FeS-Gehalt verschwindet es ganz. Wenn nun auch aus den bereits erwähnten Gründen nicht festgestellt werden konnte, bei welcher Konzentration die Wärmetönung, welche durch das Maximum angedeutet ist, ihren höchsten Wert erreicht, so dürfen wir doch annehmen, daß wir es bei 298° mit einer polymorphen Umwandlung des Schwefeleisens zu tun haben; denn das Maximum ist bei den FeS-reichsten Schmelzen sehr deutlich ausgeprägt und findet sich scheinbar unvermindert noch bei 36,5 % S, d. h. bei einem um Geringes höheren Schwefelgehalte als der Formel FeS entspricht, während es bei den FeS-ärmsten Schmelzen garnicht mehr zu bemerken ist. Die Umwandlung geht entsprechend dem langsamen Ansteigen und Abfallen der Kurven sehr träge vor sich.

Diese Modifikationsänderung dürfte nun im Zusammenhange stehen mit dem Bersten der Porzellanröhren in der Nähe von 450°. Bei der geringen Wärmeleitfähigkeit der Sulfide kann man es wohl für möglich halten, daß zwischen dem Innern des Regulus, wo sich das Thermoelement befindet, und dem äußeren Rande, der mit der Luft in Berührung

steht, eine Temperaturdifferenz von etwa 150° auftritt. Wenn diese Vermutung richtig ist, so muß bei Vermeidung einer solchen Temperaturdifferenz das Springen der Röhren erst in der Nähe von 300° erfolgen. Deshalb wurde folgender Versuch angestellt: Eine im Kryptolofen erschmolzene Legierung von ca. 60 % FeS wurde noch flüssig mit dem Schmelzrohre in einen auf ca. 600° vorgeheizten Ofen gebracht, der durch Umwickeln eines 3 cm weiten Glasrohres mit Nickelindraht hergestellt war. In der Schmelze befand sich ein Thermoelement, zwischen Glas- und Porzellanrohr ein Quecksilberthermometer (s. Abb. 12). Die im Heizstromkreis liegenden Widerstände wurden dann der Reihe nach allmählich eingeschaltet, sodaß bei der Abkühlung beide Meßinstrumente immer annähernd gleiche Temperaturen zeigten. Der erste Sprung im Porzellanrohre wurde nun erst bei 300° beobachtet, statt wie früher bei 450°. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem die Abkühlung des Glasrohrofens schneller vor sich ging, traten die ersten Sprünge auf, als das Pyrometer 330°, das Quecksilberthermometer 295° zeigte.

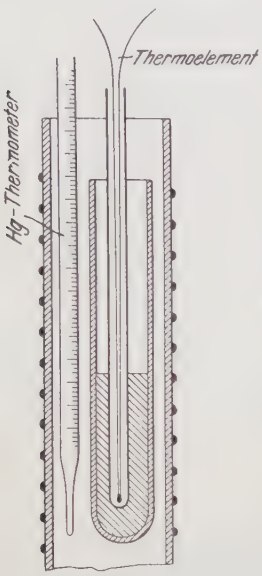

Abb. 12.

Das Maximum auf den Abkühlungskurven (Abb. 11) dürfte mithin als der thermische Nachweis der vermuteten Umwandlung des Schwefeleisens anzusehen sein, auf deren wahrscheinliches Bestehen Le Chatelier und Ziegler schon hingewiesen hatten. Diese beiden Forscher arbeiteten bei den diesbezüglichen Versuchen mit einem mit Vaselineöl gefüllten Dilatometer und erhielten, indem sie bei der Abkühlung gleichzeitig die Temperatur und das Niveau der Flüssigkeitssäule ablasen, die in Abb. 9 graphisch dargestellten Resultate. Daraus schlossen sie, daß oberhalb 220° noch ein Umwandlungspunkt des Schwefeleisens existiere. Aber die Verdampfung des Oeles oberhalb 200° hinderte sie, diese Umwandlung vollständig zu untersuchen. Durch Aenderung des elektrischen Widerstandes war sie nicht charakterisiert, wie aus Abb. 13, die ebenfalls von Le Chatelier und Ziegler herrührt, hervorgeht. Der elektrische Widerstand des Schwefeleisens vermehrt sich bei der Erhitzung zuerst regelmäßig, bis er zwischen 130 und 150° einen größten Wert annimmt, den er bis zu der höchst erreichten Temperatur von 300° beibehält.

Da es interessant erschien, festzustellen, ob die Umwandlung bei 298° von einer Volumenvermehrung oder -verminderung begleitet ist, nahm ich die in bezug auf den zweiten Umwandlungspunkt ergebnislosen Dilatometerversuche von Le Chatelier und Ziegler wieder auf, indem ich das bei 182° schmelzende eutektische Gemisch von 33 % Blei und 67 % Zinn zur Füllung des Dilatometers benutzte. Das Dilatometergefäß wurde unten erst zugeschmolzen, nachdem das Versuchsmaterial — eine Legierung mit ca. 75 % FeS — und die Blei-Zinnschmelze hineingebracht waren, und dann in einen 45 cm langen, aus einem Glasrohr und Nickelindraht hergestellten Widerstandsofen gesetzt, sodaß die Metallsäule in der Kapillare einerseits nicht erstarren und anderseits gut beobachtet werden konnte. Der Versuch scheiterte aber daran, daß es nicht möglich war, einen zusammenhängenden Metallfaden zu bekommen, was hauptsächlich in der Entstehung von Oxydationsprodukten und deren Adhäsionswirkung seinen Grund hatte.

Deshalb wurde der Versuch mit Quecksilber als Füllflüssigkeit wiederholt, obwohl dieses eine so hohe Erhitzung, wie sie für den Versuch wünschenswert gewesen wäre, wegen seines niedrigen Siedepunktes (357°) nicht gestattet. Aber es ließ sich keine andere Substanz finden, die sich für den Versuch besser geeignet hätte. Die Schwefeleisenlegierung wurde in das Kugelgefäß eines leeren Thermometers eingeschmolzen und dieses nach Art eines Thermometers mit Quecksilber gefüllt. Das Quecksilber dehnt sich sehr regelmäßig aus, sein Ausdehnungskoeffizient ändert sich mit der Temperatur nur unbedeutend; er ist nach Leonhard* bei:

0—100°	0,00018092
100—200°	0,00018094
200—300°	0,00018129

Treten plötzliche Längenänderungen des Quecksilberfadens auf, so müssen diese von der Volumenänderung des Schwefeleisens herrühren. Da aber die Erhitzung bis fast zum Siedepunkte des Quecksilbers getrieben werden mußte, so wurde zunächst, um das Verhalten des Quecksilbers in der Nähe seines Siedepunktes kennen zu lernen, ein ähnliches, nur mit Quecksilber gefülltes Dilatometer bei der Erhitzung beobachtet. Unregelmäßigkeiten in der Längenänderung des Quecksilberfadens traten erst

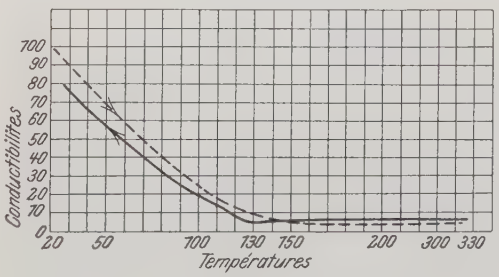

Abb. 13.

bei Temperaturen über 330° auf. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer gemessen.

* Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

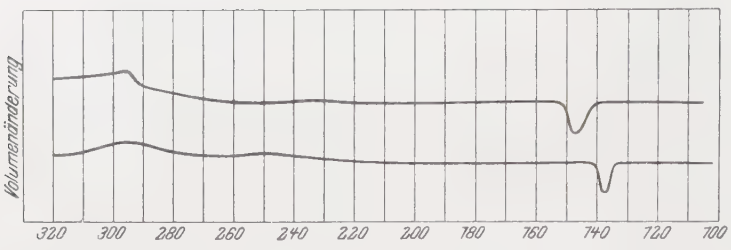

Abb. 14.

Das Dilatometer mit dem Schwefeleisen wurde dann zu wiederholten Malen der Erhitzung und Abkühlung unterworfen, wobei von 5 zu 5 ° die Temperatur und der Stand des Quecksilberfadens abgelesen wurden. Dabei zeigte sich nun, daß die Längenänderung des Metallfadens zwischen 280 und 325 ° eine erheblich größere war, als bei den übrigen Temperaturen. Das Maximum der Längenänderung trat jedoch nicht immer bei derselben Temperatur auf; es schwankte zwischen 290 und 320 °. Bei höherer Erhitzung riß der Quecksilberfaden an der Stelle, wo die Kugel in die Kapillare übergeht, zumeist ab. Deshalb wurde in dem Dilatometer durch Verbindung mit einer Stickstoffbombe ein Ueberdruck von 1 at erzeugt und die Versuche wiederholt. Die Erhitzung konnte nun ohne Störung bis auf 340 ° getrieben werden. Aber auch jetzt schwankte das Maximum bei den verschiedenen Versuchen noch zwischen 300 und 315 ° und war wenig deutlich ausgeprägt. Die Geschwindigkeit der Abkühlung respektive Erhitzung schien darauf von Einfluß zu sein. Denn einerseits haben die thermisch gewonnenen Kurven (Abb. 11) gezeigt, daß die fragliche Umwandlung sehr langsam vor sich geht, anderseits war die Glaswandung des Dilatometergefäßes stärker als die der Thermometerkugel. Deshalb wurden die Versuche bei Atmosphärendruck mit sehr langsamer Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit noch einmal wiederholt. Die Geschwindigkeit betrug etwa 3 ° pro Min. d. h. 0,05 °/Sek. Nun wurden untereinander übereinstimmende Resultate erzielt. Das Maximum der Längenänderung lag sowohl bei der Erhitzung wie bei der Abkühlung zwischen 295 und 300 °; das stimmt mit dem thermisch gefundenen Maximum bei 298 ° überein. In Abb. 14 sind die Aenderungen in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Daraus muß man schließen, daß zwischen 300 und 295 ° bei der Abkühlung eine ziemlich beträchtliche Kontraktion stattfindet. Diese Kontraktion ist ohne Zweifel der Grund für das Springen der Porzellanröhren, da die Schmelze an den Wandungen des Schmelzrohres festhaftet.

Auch die bekannte Umwandlung des Schwefeleisens in der Nähe von 130 ° prägt sich auf den durch die Dilatometerversuche erhaltenen Kurven deutlich aus. Sie ist danach mit einer plötzlichen Ausdehnung bei der Abkühlung verbunden. Das stimmt mit den Resultaten von Treitschke und Tammann, die über die Intensität der Umwandlung noch genauere Ermittlungen anstellten, überein, während durch Le Chatelier und Ziegler die Umwandlung sich über ein Intervall von 60 ° erstreckt. Daß sie mit steigender Temperatur erst zwischen 145 und 150 ° auftritt, dürfte wieder der verhältnismäßig schnellen Erhitzung zuzuschreiben sein. Bei der Abkühlung liegt sie zwischen 140 und 135 °.

Die thermischen Effekte, welche mit dieser Modifikationsänderung verbunden sind, machen sich auf den erhaltenen Abkühlungskurven (siehe Abb. 11) durch ein sehr scharf gezeichnetes Maximum bemerkbar. Dieses tritt bei allen Schmelzen von 2,34 bis 91 % FeS bei Temperaturen zwischen 130 und 136° auf. Bei der Schmelze mit 96 % FeS und bei der mit 36,5 % S ist es nicht mehr nachweisbar. Ich habe jedoch davon abgesehen, die Konzentration, bei welcher diese Wärmetönung verschwindet, genau festzustellen, weil darüber bereits von Rinne und Böke* eingehende Versuche angestellt worden sind, deren Resultate mit diesen Beobachtungen im Einklang stehen. Rinne und Böke stellten fest: „Eisen und Eisensulfid bilden bei 138 ° Mischkristalle mit maximal 7 % Fe. Diese Mischkristalle von 7 % Fe und 93 % FeS erfahren bei 138 ° ohne Temperaturintervall, also ohne Konzentrationsänderung, einen Modifikationsumschlag. Mischkristalle mit weniger Fe besitzen eine niedrigere Umwandlungstemperatur, es tritt ein Umwandlungsintervall auf und die Modifikationsänderung zeigt mehr und mehr Verzögerung. Schließlich bleibt sie ganz aus. Darnach besitzen die zusammengehörigen Umwandlungslinien bei 7 % Fe und 93 % FeS ein Maximum, welches mit der Grenze der Mischkristallbildung bei 138 ° nahe zusammenfällt.“ (S. Abb. 15.)

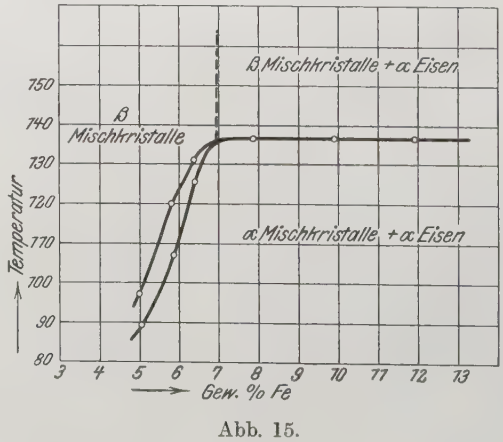

Abb. 15.

* Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 53 (1907), S. 338.

× 90

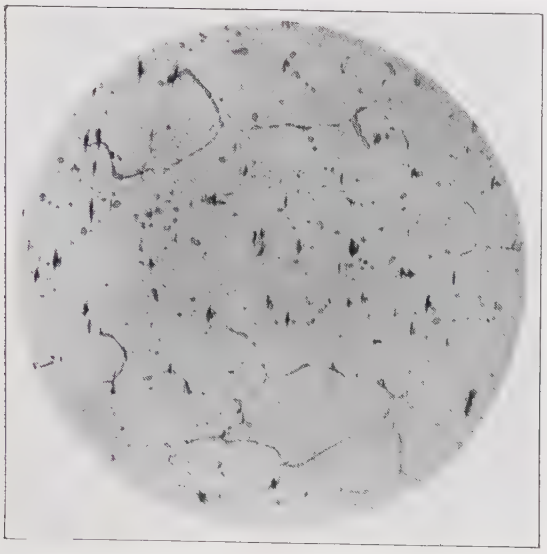

Bild 1. 1,04 % FeS.

× 90

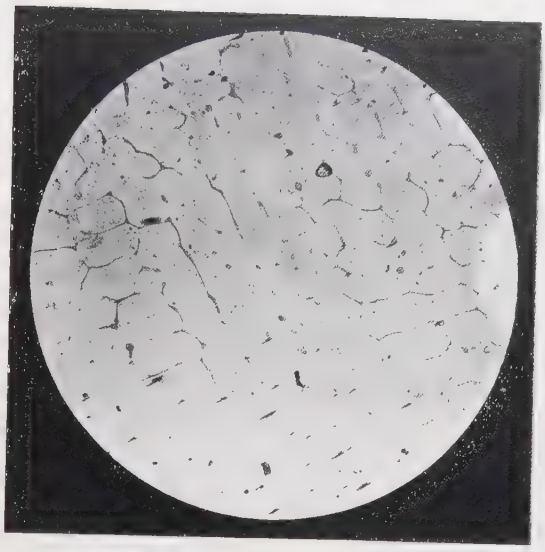

Bild 2. 2,34 % FeS.

× 90

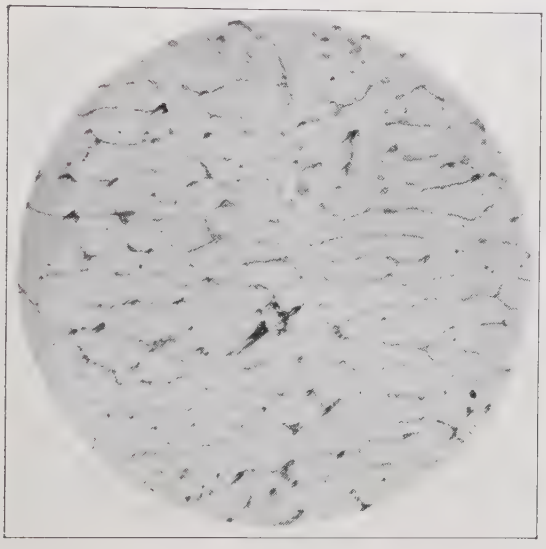

Bild 3. 4,54 % FeS.

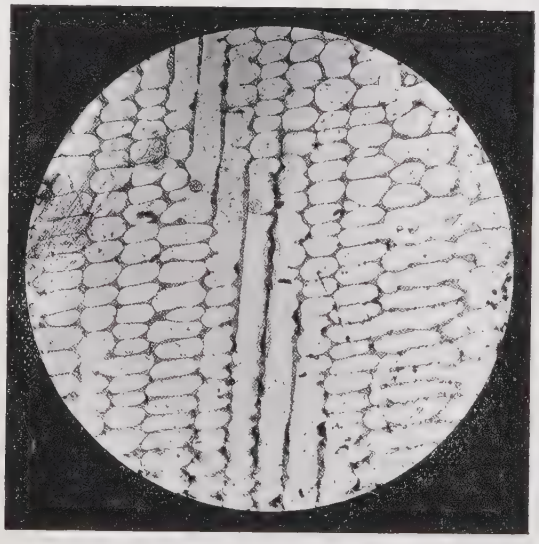

Bild 4. 9,40 % FeS.

× 90

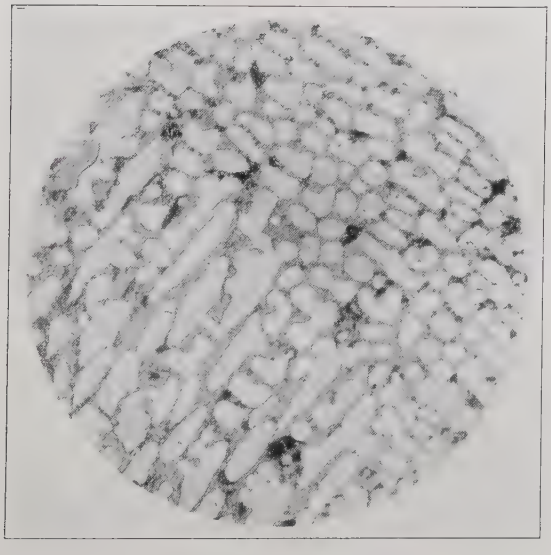

Bild 5. 22,8 % FeS.

× 90

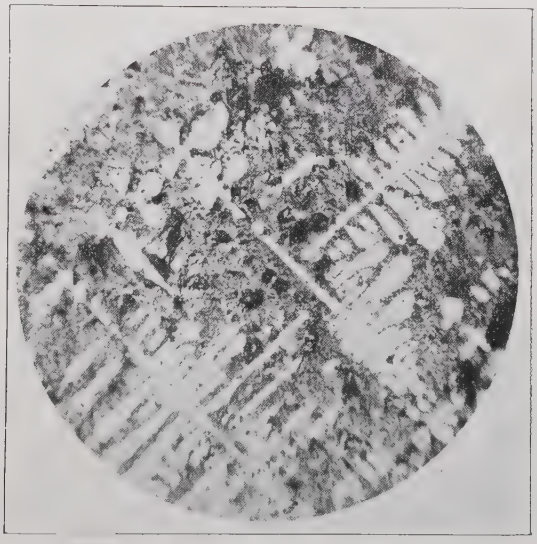

Bild 6. 55 % FeS.

× 90

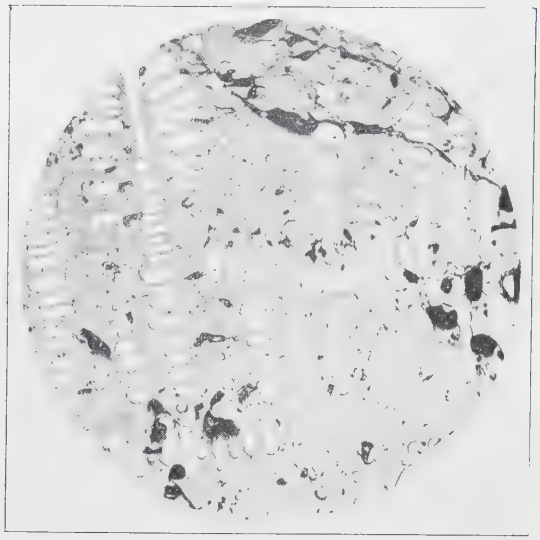

Bild 7. 64 % FeS.

× 90

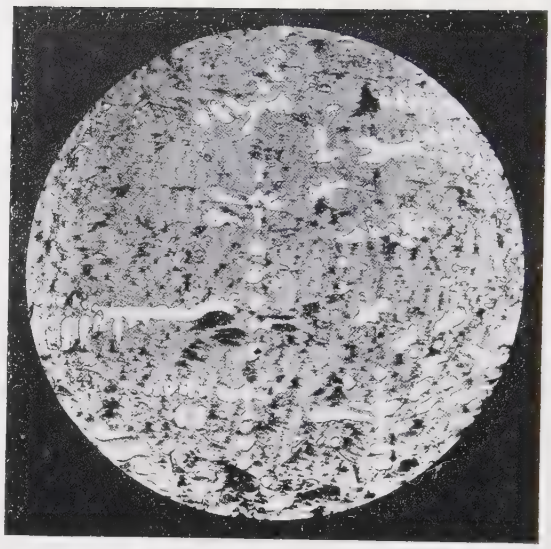

Bild 8. 72 % FeS.

× 45

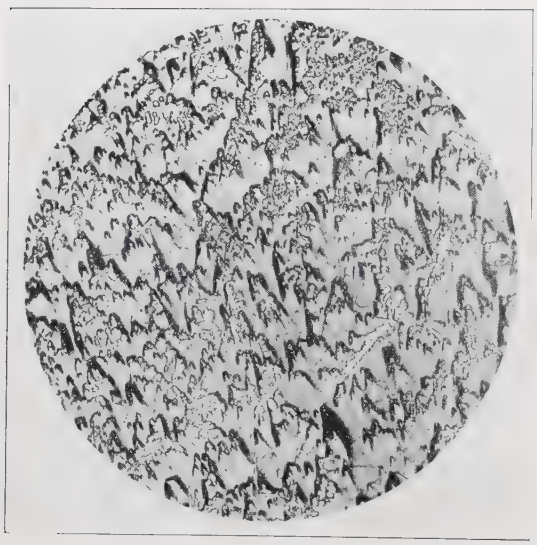

Bild 9. 81 % FeS.

× 90

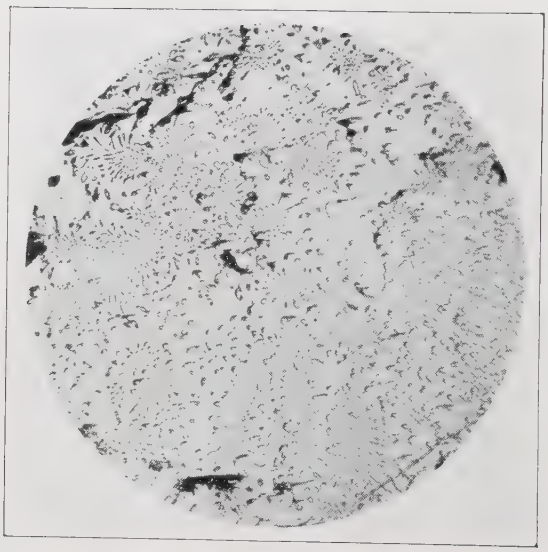

Bild 10. 84.6 % FeS.

× 250

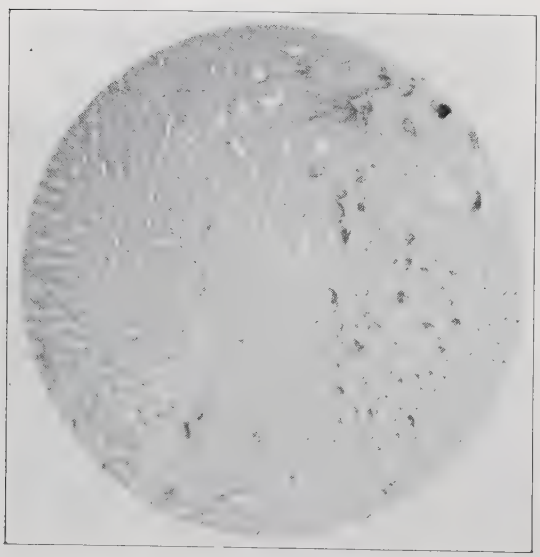

Bild 11. 84,6 % FeS.

× 45

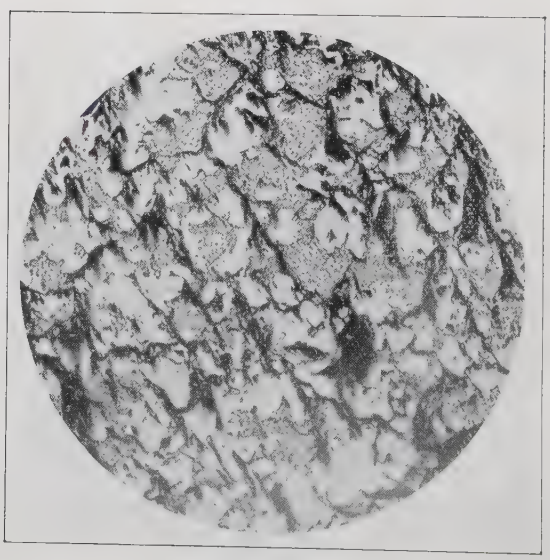

Bild 12. 89 % FeS.

× 45

Bild 13. 96,7 % FeS.

× 90

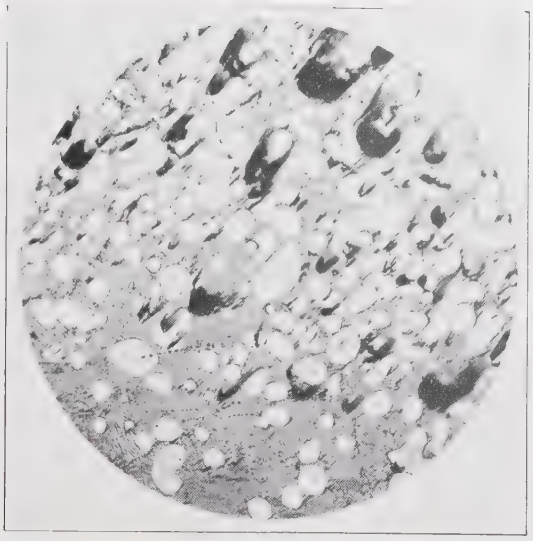

Bild 14. 55 % FeS.

× 250

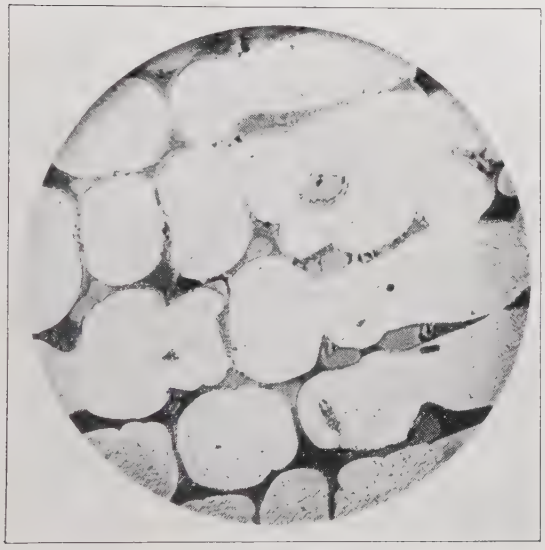

Bild 15. 9,4 % FeS.

× 250

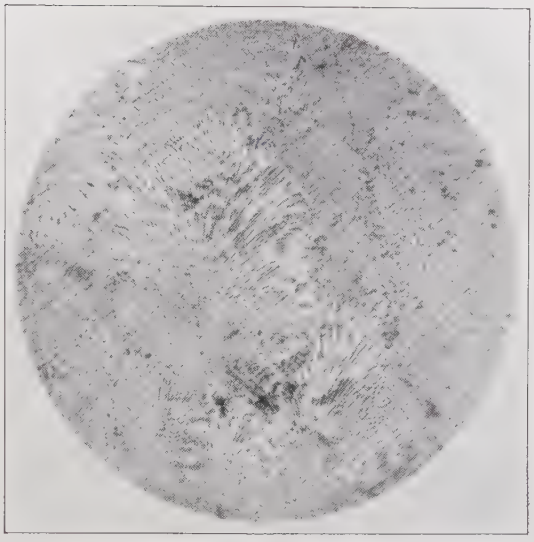

Bild 16.

Während auf der Fe-Seite also die Horizontale, welche dieser Umwandlung entspricht, unbedenklich bis zum reinen Eisen durchgezogen werden kann, darf das hiernach auf der Seite des FeS nicht geschehen. Ich habe die Ergebnisse von Rinne und Böke, die unter den denkbar günstigsten Versuchsbedingungen erzielt sind und von meinen Versuchen bestätigt werden, in das Diagramm (Abb. 7) übernommen; und zwar habe ich die Umwandlungslinie bei der von Rinne und Böke dafür ermittelten Temperatur von 138° eingetragen. Denn diese beiden Forscher benutzten ein Quecksilber-Anschütz-thermometer, das natürlich eine viel genauere Temperaturbestimmung als ein Thermoelement gestattet.

Mikroskopische Untersuchung.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigt die auf thermischem Wege gewonnenen Aufschlüsse über die Lage des eutektischen Punktes und die Frage der Mischkristallbildung beim System FeS-Fe.

Jeder Regulus wurde der Länge nach durchschnitten; eine Hälfte wurde geschliffen und poliert. Das Gefüge war in allen Fällen ohne Aetzung deutlich sichtbar.

In Abb. 1 bis 13 sind eine Reihe von Aufnahmen wiedergegeben. Wir sehen, daß stets nur zwei Gefügebestandteile gleichzeitig auftreten. Bis zu einem Gehalt von 84,6 % FeS sind primäre Fe-Kristalle vorhanden, deren Anteil am Gesamtgefüge mit steigendem FeS-Gehalte abnimmt (siehe Abb. 1 bis 9). Sie liegen in das eutektische Gemisch eingebettet und sind in vielen Fällen in Form von wohlausgebildeten Dendriten vorhanden (vgl. Bild 6, 9 und auch 8). Oberhalb 84,6 % FeS erscheinen dann primäre FeS-Kristalle, deren kristallinische Struktur jedoch wenig ausgeprägt ist, und sekundär wieder Eutektikum. Die Bilder 10 und 11 zeigen in 90- respektive 150-facher Vergrößerung das bei 985° erstarrende Eutektikum selbst. Sie stammen aus dem Regulus mit 84,6 % FeS, der anscheinend vollständig eutektische Struktur hatte. Es dürfte jedoch meist sehr schwer sein, geringe Mengen primärer FeS-Kristalle als solche festzustellen. Die eutektische Struktur ist auf den Bildern deutlich zu erkennen. Bei den FeS-ärmeren Legierungen ist das nicht der Fall. Dort erscheint das Eutektikum als einheitlicher Körper (siehe Abb. 1 bis 5 und 7). Jedoch ist eine Konzentrationsgrenze dieser Erscheinung nicht anzugeben; denn bei 55 % FeS (s. Bild 6) muß man die Struktur noch als eutektisch ansprechen, während dieselbe bei 64 % FeS (s. Bild 7) nicht als solche zu erkennen ist; das dort sichtbare dunkle Netzwerk ist ein auf die Aufnahme von Sauerstoff zurückzuführender Bestandteil, der später ausführlich behandelt werden wird.

Ziegler (l. c.), der FeS-Fe-Legierungen bis 82,5 % FeS untersucht hat, findet nur in einem einzigen Falle eutektische Struktur und zwar bei einem Regulus mit 22 % S = 60,5 % FeS. Die Bildung der eutektischen Struktur hierin führt er auf eine sehr langsame Abkühlung zurück. Um zu prüfen, ob eine solche Behandlung tatsächlich diesen Einfluß hat, erhitzte ich Probestücke mit 9,4 und 65 % FeS bis über den Schmelzpunkt des Eutektikums (985°) und ließ die Abkühlung so langsam erfolgen, daß erst etwa nach 6 Stunden Zimmertemperatur erreicht war. Das Aussehen des Eutektikums war dadurch zwar etwas verändert, aber man konnte die Struktur auch jetzt noch nicht als eine eutektische bezeichnen, die mit der im Bild 10 bis 12 hätte verglichen werden können. Ziegler vergleicht das Eutektikum FeS-Fe, das sich nicht in seine Bestandteile auflöst, mit dem Sorbit im Stahl, bei dem auch die Strukturelemente nicht differenziert sind. Diese treten erst bei sehr langsamer Abkühlung als Zementit und Ferrit auf: der Sorbit verwandelt sich in Perlit. So müßte auch hier, wenn die Abkühlung langsam genug durchgeführt werden kann, die Zerlegung des Eutektikums FeS-Fe in seine Komponenten FeS und Fe erfolgen.

Es erscheint aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die kleinen Eisenkörner, welche in das sehr spröde Schwefeleisen eingebettet sind, beim Polieren herausspringen. Le Chatelier und Ziegler (l. c.) weisen bei der Beschreibung eines Gefügebildes selbst auf diese Möglichkeit hin: „Le parties sombres semblent être formées par des amas de grains de fer, qui s'arrachent au pollissage, en laissant à leur place des trous, qui viennent en noir sur la photographie."

Die kleinen Eisenkörner des Eutektikums neigen zu Anhäufungen. Das ist aus Bild 10, besonders deutlich aber aus Bild 9 zu sehen. Bei der dort abgebildeten Legierung mit 81 % FeS sind wenig primäre Eisenkristalle — sie nehmen theoretisch ca. 5 % der Gesamtfläche ein — vorhanden; die ganze Grundmasse besteht aus Eutektikum. Aus diesem treten deutlich zusammenhängende Flächen von FeS hervor, die nur vereinzelte Eisenkörner enthalten, während die Hauptmenge des eutektischen Eisens auf verhältnismäßig enge Räume zusammengedrängt ist. Nun sieht man auf allen Schliffen außer den großen rundlichen Hohlräumen, welche auf Gasblasen zurückzuführen sind, im Eutektikum kleine Löcher, welche auf den Bildern als dunkle Punkte erscheinen (s. Bild 5, 7, und 8). Diese kann man sich sehr wohl durch Herausspringen von Eisenkörnern entstanden denken. Das wird noch wahrscheinlicher, wenn man Lichtbild 11 betrachtet; dort sind eine Anzahl von Löchern zu sehen, aus deren Lage und Anordnung im Verhältnis zu den Eisenkörnern man unbedingt schließen muß, daß sie ursprünglich selbst mit Eisenteilchen gefüllt gewesen sind. Diese Erscheinung kann man bei Betrachtung von Schliffen mit hohem FeS-Gehalt unter dem Mikroskop häufiger beobachten. Wenn man nun diese Tatsache, nämlich, daß die Eisenkörner vielfach herausspringen, berücksichtigt, und in Erwägung zieht, daß das Eutektikum nur 15 % Fe

enthält, was etwa 10 % der Fläche des Eutektikums entspricht, so dürfte es erklärlich erscheinen, daß bei Gefügebildern, wo der Anteil des Eutektikums am Gesamtgefüge eine gewisse Grenze nicht überschreitet, Eisenkörner im Eutektikum kaum noch zu finden sind. Zudem habe ich bei eingehender mikroskopischer Untersuchung mit starker Vergrößerung auch noch bei Schliffen mit 4,54 bis 22,8 % FeS einzelne sehr kleine Eisenteilchen im Eutektikum eingesprengt gefunden, die leicht zu übersehen sind. Ihre sekundäre Natur ließ sich allerdings nicht einwandfrei bestätigen.

Bei niedrigem FeS-Gehalt tritt das Eutektikum nicht nur in Form eines die Ferritkristalle umhüllenden Netzwerkes auf, sondern auch in Form von rundlichen Flecken, die innerhalb der Ferritkristalle liegen. Das ist besonders bei Bild 1 bis 3 mit 1,04, 2,34 und 4,54 % FeS zu beobachten. Bei 9,4 % FeS (Bild 4) finden sich die runden Flecke nur noch vereinzelt; bei 1,04 % FeS dagegen tritt das Netzwerk gegenüber den rundlichen Einschlüssen zurück. Unterhalb dieser Konzentration findet man nur noch die runden Flecke. Ziegler (l. c.) gibt an, daß diese sich bis zu ca. 0,03 % S = 0,0825 % FeS vorfinden. Bis 0,0825 % FeS kann das Eisen also in Lösung halten. Indessen dürfte die Grenze schwer festzustellen sein. Denn bei 0,03 % S würde, wenn aller S als im Eutektikum vorhanden angenommen wird, der Anteil der rundlichen Flecke am Gefüge nur 0,096 % = ca. 0,1 % betragen. Derartig geringe Mengen sind aber als solche mikroskopisch schwer nachzuweisen.

Daraus ergibt sich, daß die eutektische Linie mindestens bis 0,0825 % FeS, d. h. bis fast zum reinen Eisen hin verlängert werden kann, daß also nach der Fe-Seite hin eine außerordentlich geringe Mischbarkeit zwischen FeS und Fe besteht. Praktisch dürfte das System an der Fe-Seite als mischkristallfrei angesehen werden können.

Treitschke und Tammann nehmen aber an, daß die runden Partikel von der Zersetzung FeS-haltiger Mischkristalle herrühren. Sie schildern den Vorgang folgendermaßen:

„Das Schwefeleisen, welches bei 970 ° kristallisiert, ist in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Eisenkristallen zu finden; außerdem enthalten aber die Eisenkristalle einen feinen Staub von Schwefeleisen, der sich offenbar erst nach hrer Kristallisation ausgeschieden hat. Dieser feine Staub von FeS müßte sich also bei der Bildung von β-bezw. α-Eisen gebildet haben. Die Struktur der Eisenkristalle entspricht also der Bildung von α-Eisen aus einem FeS-haltigen Mischkristalle, und für die Umwandlung dieser Reihe von Mischkristallen ergibt sich aus den thermischen Erscheinungen folgendes:

Ein Mischkristall von 0—4 % FeS scheidet, wenn er die Linie ik (Abb. 2) überschreitet „α"-Eisen aus, wodurch seine Konzentration bis höchstens 7 % wachsen kann; dann zerfällt dieser Mischkristall in FeS und „β"-Eisen*.

Zwischen 0 und 4 % FeS finden Treitschke und Tammann (s. Abb. 2) demnach kein Eutektikum. Bei meinen Untersuchungen dagegen fand sich bei einer Schmelze mit 2,34 % FeS das Vorhandensein eines Eutektikums noch thermisch angedeutet. Auf den Schliffen zeigte sich das Eutektikum als Netzwerk oder in Form von Bändern in den Zwischenräumen zwischen den Eisenkristallen nicht nur bei 2,34 % FeS, sondern auch noch bei 1,04 % FeS, wie aus den Bildern 1 und 2 deutlich zu erkennen ist. Die in Bild 1 wiedergegebene Stelle erschien zwar im Vergleich zu der übrigen Schliffläche etwas FeS-reicher; jedoch waren solche Bänder vereinzelt über die ganze Fläche verstreut. Unterhalb 1,04 % FeS werden allerdings nur noch die runden Flecke vorhanden sein; aber diese dürfen nicht als von einem Zerfall der Mischkristalle herrührend, sondern ebenfalls als Eutektikum angesehen werden.

Wenn sie sich nämlich bei der Bildung von β-Eisen abgeschieden hätten, so müßten sie wieder in Lösung gehen, wenn die ertarrten Schmelzen längere Zeit auf einer wenig oberhalb der Umwandlung gelegenen Temperatur gehalten werden. Sie werden also verschwunden sein, wenn dann bei dieser Temperatur abgeschreckt wird. Diesbezügliche Versuche vermochten aber diese Annahme nicht zu bestätigen.

Da jedoch diese Auflösung, weil sie innerhalb der festen Phase verläuft, beim Erhitzen nur sehr langsam vor sich gehen könnte, wurde eine neue, bis auf 1600 ° erhitzte Schmelze mit 1,5 % FeS nach der Abkühlung bis auf 950 ° abgeschreckt. Auch in diesem Falle waren die rundlichen Flecke auf dem Schliff in gleicher Weise wie vorher zu beobachten. Derselbe Versuch, mit Abschrecken bei 965 ° ,wurde mit gleichem Erfolge wiederholt. Da aber bei der geringen Wärmeleitfähigkeit der FeS-Legierungen die Abschreckwirkung möglicherweise sehr langsam eintritt, wurde noch einmal bei 1150 ° abgeschreckt. Aber auch in diesem Falle fanden sich die Punkte auf der Schlifffläche.

Sie können also keinesfalls erst bei der Entstehung des β-Eisens sich gebildet haben. Es muß vielmehr angenommen werden, daß sie die letzten Reste des bei 985 ° erstarrenden eutektischen Gemisches sind, das bei weniger als 1 % FeS-Gehalt der Schmelze nicht mehr ausreicht, um ein die Ferritkörner umschließendes Netzwerk zu bilden.

Wenn die Punkte ein Zerfallsprodukt wären, so müßten sie sich ferner in allen, auch in den FeS-reichsten Schmelzen vorfinden. Und das ist nicht der Fall. Bei 9 % FeS waren auf der Schlifffläche noch einige Einschlüsse in den Ferritkristallen zu bemerken, bei 16 % fanden sich noch 2 oder 3, bei

* Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 49, S. 332. Es dürfte in diesem Aufsatz jedoch ein Druckfehler vorliegen; α und β müssen im letzten Satze vertauscht werden.

22 % nur noch einer, und bei noch höherer Konzentration gelang es trotz sorgfältigsten Absuchens niemals, einen solchen Punkt zu finden.

Einfluß des Sauerstoffes auf das Gefüge.

Auf der Abb. 7 (entsprechend 64 % FeS) ist ein dritter Gefügebestandteil zu erkennen, der sich über das Eutektikum FeS-Fe ein wenig dunkler als dieses, netzartig ausbreitet. Derselbe zeigte sich auch bei einigen Reguli, die ohne Vorsichtsmaßregeln im Platin-Widerstandsofen geglüht waren. Beim Aetzen mit alkoholischen Säuren, besonders mit Salzsäure, trat die eutektische Struktur derselben schnell und deutlich hervor. Es lag die Vermutung nahe, daß es das von Le Chatelier und Ziegler (l. c.) im Handelsschwefeleisen beobachtete Eutektikum sei, das seinen chemischen Bestandteilen nach aus Fe, S und O besteht, dessen genaue Zusammensetzung aber noch unbekannt ist. Wir wollen es der Einfachheit halber das Fe-S-O-Eutektikum nennen. Indem vorhandenen käuflichen Schwefeleisen fand ich dasselbe nicht gut ausgebildet. Um Vergleiche anstellen zu können, schmolz ich 15 g käufliches Schwefeleisen mit 1,5 g Eisenoxydoxydul zusammen. Der eutektische Haltepunkt wurde durch den Zusatz auf etwa 950 ° herabgedrückt. Die mikroskopische Untersuchung des Schliffes zeigte, daß ein großer Teil des FeS-Fe-Eutektikums nun die ausgeprägt lamellare Struktur des von Ziegler (l. c.) beschriebenen sauerstoffhaltigen Eutektikums angenommen hatte. Bei Vergrößerung des Fe_3O_4-Zusatzes auf 3,5 und 7 g wurde beim Zusammenschmelzen in hohen Temperaturen deutlich ein SO_2-Geruch wahrnehmbar, die Menge jenes Bestandteils schien jedoch nur wenig vermehrt. Dagegen zeigte der Schliff viele Ferritkristalle. Es hatten sich bei höherer Temperatur also scheinbar Vorgänge abgespielt, die nach Ziegler der Formel $2\,FeS + 2\,FeO = FeS + 3\,Fe + SO_2$ entsprechen.

Das durch Zusammenschmelzen von Eisenoxydoxydul und Schwefeleisen erhaltene Eutektikum ist nun identisch mit dem Gefügebestandteil, der in Bild 7 zu sehen ist, und der bei einigen in Berührung mit Luft erhitzten Regulis auftrat. Das Schwefeleisen nimmt beim Erhitzen also Sauerstoff auf. Um diese Sauerstoffaufnahme zu studieren, wurden Probestücke von 1,5 bis 96 % FeS im Heräusofen ohne Luftabschluß zum Teil bis auf 600 °, zum Teil bis 900 und 1000 ° erhitzt und nach der Abkühlung der mikroskopischen Betrachtung unterzogen. Es zeigte sich, daß das Eutektikum FeS-Fe in allen Fällen Sauerstoff aufgenommen hatte. Je höher die Temperatur war, desto vollständiger wurde das Eutektikum FeS-Fe in das Fe-S-O-Eutektikum umgewandelt; bei Erhitzung bis auf 600 ° waren nur geringe Mengen des Fe-S-O-Eutektikums zu finden, bei Erhitzung bis auf 900 ° nahm dasselbe mehr als die Hälfte der Fläche des ursprünglichen Eutektikum sein. Bild 15 zeigt ein auf 900 ° erhitztes Versuchsstück mit 9,36 % FeS. Die rundlichen, homogen erscheinenden Körner in dem netzartig über die Fläche sich ausbreitenden Eutektikum sind die Reste des FeS-Fe-Eutektikums. Bei Erhitzung auf 1000 °, d. h. über den Schmelzpunkt des FeS-Fe-Eutektikums war die Umwandlung noch weiter vorgeschritten. Bild 14 stammt von einer Schmelze mit 55 % FeS, die auf 1000 ° erhitzt wurde und dann sehr langsam abkühlte. In der Randzone war das FeS-Fe-Eutektikum vollständig in das sauerstoffhaltige Eutektikum übergegangen, im Innern fanden sich noch Teile des ersteren. Abb. 14 stellt nun den Uebergang der äußeren Zone zur Mitte dar. Auf dem unteren Teile des Bildes sehen wir neben den Ferritkörnern das Eutektikum Fe-S-O, auf dem oberen Teile daneben noch Flächen des FeS-Fe-Eutektikums. In Abb. 16 ist eine Stelle des Fe-S-O-Eutektikums aus demselben Stück von besonders schöner Ausbildung wiedergegeben. Man kann deutlich zwei Bestandteile unterscheiden: einen, der unter dem Mikroskop gelb erscheint und einen durch alkoholische Salzsäure dunkel gefärbten Bestandteil, der unter dem Mikroskop etwa Bleifarbe und -glanz zeigt. Der erste ist Schwefeleisen, der zweite eine Eisensauerstoffverbindung. Daß wir es mit einer Eisensauerstoffverbindung zu tun haben, das haben Le Chatelier und Ziegler (l. c.) einwandfrei nachgewiesen. Denn beim Erhitzen im Wasserstoffstrom verschwand dieser Bestandteil, in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vermehrte er sich. Er besteht jedoch, wie diese beiden Forscher weiter ausführen, nicht aus Eisenoxydul; denn es setzte sich Kupfer aus einer Kupfersulfatlösung darauf ab, was bei reinem Oxydul nicht geschieht. Sie kommen schließlich zu der Ansicht, daß der graue Bestandteil des Fe-S-O-Eutektikums nicht homogen, sondern ein Eutektikum zwischen Eisen und seinem Oxyd sei, dessen Elemente zu fein für eine mikroskopische Unterscheidung seien; oder daß er eine feste Lösung von metallischem Eisen und Eisenoxyden darstelle. In einer unlängst erschienenen Arbeit über Eisenoxyduloxyde und Eisenoxydul kommen nun S. Hilpert und J. Beyer* zu Resultaten, die auf das Vorliegen fester Lösungen zwischen FeO und Fe_2O_3 hindeuten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir es mit dieser festen Lösung hier zu tun haben.

Anwendung auf die Frage des durch Schwefel hervorgerufenen Rotbruches.

Das Auftreten des Fe-S-O-Eutektikums dürfte im Zusammenhange stehen mit der Erscheinung des Rotbruches im Eisen. Ziegler (l. c.) sagt darüber: „L'oxygène nuisible, provoquant l'état rouverin, se trouve dans l'acier justement sous cette forme eutectique“ (sc. Eutektikum Fe-S-O).

Treitschke und Tammann erklären die Verschlechterung des Eisens durch den S-Gehalt bei

* Ber. d. Deutschen Chem. Gesellschaft 44, S. 1608 bis 1619.

mehr als 2 % S durch das Vorhandensein einer dünnen Schicht von Schwefeleisen zwischen den Eisenkörnern, die bei 920 ° flüssig wird. Die Rotbrüchigkeit des schwefelhaltigen Eisens bei kleinen Schwefelmengen von 0,02 bis 0,20 % S schieben sie der Sprödigkeit der Mischkristalle von Fe und FeS zu.

„Die Sprödigkeit des S-ärmeren Eisens müßte, wie aus dem Diagramm (s. Abb. 2) hervorgeht, bei 850 ° am größten sein; denn bei 850 ° bildet sich aus den spröden Mischkristallen das viel weniger spröde β-Eisen; und in der Regel nimmt die Sprödigkeit eines Kristalles mit steigender Temperatur ab. Die Tatsache, daß als schlimmste Temperatur der Rotbrüchigkeit des Eisens Rotglut bezeichnet wird, stimmt mit den Angaben des Diagramms überein."

Nun findet aber, wie bereits oben dargestellt ist, bei den Temperaturen, wo der Rotbruch auftritt, d. h. bei 700 bis 900 °, keine Zerlegung von Mischkristallen statt. Denn die kleinen runden Einschlüsse sind nach den obigen Versuchen als Eutektikum und nicht als Zerfallprodukt von Mischkristallen, wie Treitschke und Tammann annehmen, aufzufassen. Deshalb kann eine solche Erklärung nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Dagegen läßt sich der Rotbruch viel eher durch die Aufnahme von Sauerstoff in das Eutektikum FeS-Fe erklären, die von mir in jedem Falle beobachtet werden konnte, wo S-haltiges Eisen an der Luft erhitzt wurde. Sie wird also auch eintreten, wenn technische Eisensorten zum Zwecke der Bearbeitung auf Rotglut erhitzt werden. Das würde auch die Tatsache verständlich machen, daß der Rotbruch im sauerstoffhaltigen wie im schwefelhaltigen Eisen in ganz gleicher Weise auftritt. Ledebur* sagt darüber: „Der Einfluß des Schwefels ist der nämliche wie der des vom schmiedbaren Eisen aufgenommenen Sauerstoffs."

Die Ursache ist eben in beiden Fällen die gleiche: der Oxydgehalt des Eisens. Wenn wir diese Erklärung festhalten, dann werden uns noch andere Tatsachen verständlich. Es ist bekannt, daß das Eisen umsomehr Schwefel enthalten kann, ohne rotbrüchig zu werden, je höher der Mangangehalt desselben ist.** Die Affinität des Schwefels zu den verschiedenen Metallen ist uns bei verschiedenen Temperaturen noch wenig bekannt; wir wissen aber, daß Mangan eine größere Affinität zum Schwefel besitzt als das Eisen; denn wir entschwefeln das Eisen mit Hilfe von Mangan. Schwefelmangan erstarrt bereits bei sehr hoher Temperatur und sondert sich vom Eisen. Liegt der Erstarrungspunkt des Eisens wegen eines größeren Gehaltes an Kohlenstoff oder anderen Beimischungen verhältnismäßig niedrig, so hat das früher erstarrte spezifisch leichtere MnS Zeit, an die Oberfläche des noch flüssigen Metalles zu steigen. Dort wird es von der Schlacke, in der es löslich ist, aufgenommen. Im Eisen mit höherer Erstarrungstemperatur, im schmiedbaren Eisen, bleibt es wie durch mikroskopische Beobachtungen erwiesen ist, in Form feiner kristalliner Bildungen oder Kügelchen von blaugrauer Farbe eingeschlossen. Das Schwefelmangan mit seinem hohen Schmelzpunkte* hat nun aber nicht die Eigenschaften des Eutektikums FeS-Fe, Sauerstoff aufzunehmen. Daher kommt für den Rotbruch auch nur der an Eisen gebundene Schwefel in Betracht. Da durch die Analyse stets der Gesamtschwefel bestimmt wird, so muß manganhaltiges Schmiedeisen bei gleichem Schwefelgehalt geringere Neigung zum Rotbruche zeigen, als manganfreies.

Es ist aber auch klar, daß ein reichlicher Aluminium- und Siliziumzusatz den Rotbruch des schwefelhaltigen Eisens, obwohl er im Grunde vom Sauerstoff herrührt, nicht beseitigen kann. Ledebur** sagt darüber:

„Auch durch Aluminium und Silzium ist eine Zerstörung des Eisenoxydes erreichbar, aber keiner dieser beiden Körper ist fähig, auch den durch Schwefel hervorgerufenen Rotbruch zu beseitigen."

Denn der Sauerstoff, der den Rotbruch bei Anwesenheit von Schwefel veranlaßt, kommt erst beim Schmieden selbst ins Eisen hinein, infolge der großen Neigung des FeS-Fe-Eutektikums, Sauerstoff aufzunehmen. Auf dieser beruht jedenfalls auch die Tatsache, daß die Befähigung kalkreicher Schlacken, entschwefelnd auf das Eisen zu wirken, erhöht wird, wenn sie zugleich Eisenoxydul enthalten†. Stead†† stellte fest, daß eisenoxydulreiche basische Schlacken Schwefeleisen zu lösen und dem Eisenbade zu entziehen vermögen. Als er ein Eisen mit 1,83 % S in einem Tontiegel mit einer Schlacke zusammenschmolz, die aus 66,87 % FeO, 13,14 % Fe_2O_3, 0,86 % MnO, 16,7 % SiO_2 und 0,16 % S bestand, verringerte sich der S-Gehalt des Eisens auf 0,58 %, während der S-Gehalt der Schlacke auf 2,26 % stieg und als Schwefelmetall (nicht etwa als Sulfat) anwesend war.

In Weißglut ist ebensowenig der schlechte Einfluß des Schwefelgehaltes wie des Sauerstoffgehaltes erkennbar. Ledebur§ erklärt das folgendermaßen:

„Der Eisensulfürgehalt hat sich im Eisen gelöst und vermag nicht mehr, wie die in Rotglut flüssige

* Ledebur: Handbuch der Eisenhüttenkunde, 5. Aufl., I S. 359.

** Ledebur: Handbuch der Eisenhüttenkunde, 5. Aufl., III., S. 11.

* Ziegler und Le Chatelier (l. c.) fanden, daß aus S-haltigem Mangan sich MnS in Form von gut ausgebildeten Kristallen ausscheidet, daß also MnS das Produkt der primären Erstarrung ist und mithin einen höheren Schmelzpunkt hat als Mangan, der jetzt zu 1245 ° angegeben wird (Heräos, Zeitschr. f. Elektrochemie 8) gegenüber dem von v. d. Weyde (Ber. d. Chem. Gesellsch. 1879) zu 1900 ° ermittelten Werte. Aber auch bei MnS-haltigem weichen Eisen war das MnS nach der Erstarrung kristallinisch vorhanden, sodaß sein Erstarrungspunkt scheinbar auch höher als der des Eisens liegt.

** Handbuch der Eisenhüttenkunde (5. Auflage) III, S. 13.

† Ledebur: Handbuch der Eisenhüttenkunde (5. Aufl.) I, S. 360.

†† Stahl und Eisen 1894, S. 337.

§ Handbuch der Eisenhüttenkunde I, S. 359.

Verbindung, den Zusammenhang der Teilchen zu unterbrechen."

Matte Weißglut beginnt etwa bei 1200 °, und um 1500 ° herum ist helle Weißglut erreicht. Nach dem entworfenen Diagramm FeS-Fe müssen wir bei diesen Temperaturen bei S-haltigem Material Eisenkristalle, respektiv bei technischen Eisensorten Mischkristalle, und flüssige Schmelze vorfinden, deren Mengenverhältnis je nach der Temperatur ein verschiedenes ist. Es ist also oberhalb der Erstarrungstemperatur des Eutektikums d. h. 985 ° stets flüssige Schmelze zwischen den Eisenkristallen vorhanden, die, da das System FeS-Fe praktisch als mikrokristallfrei angesehen werden kann, den gesamten FeS-Gehalt enthält. Mithin dürfte die Erklärung von Ledebur, welche außerdem das Verschwinden des durch den Sauerstoff hervorgerufenen Rotbruches ganz außer Acht läßt, nicht zutreffend sein. Das Aufhören des durch Schwefel sowie durch Sauerstoff veranlaßten Rotbruches muß in dem Verschwinden der gemeinsamen Ursache beider: dem Sauerstoff respektive der Eisensauerstoffverbindung des Eutektikums seinen Grund haben.

Wir haben nun, worauf Eichhoff* hinweist, in dem Verhalten des Puddeleisens einen Anhaltspunkt dafür, daß bei Temperaturen um 1400 ° herum das Eisen Eisenoxydulverbindungen aufzulösen beginnt. Denn erhitzt man Puddeleisen, das trotz seines durch die Schlackeneinschlüsse bedingten hohen Sauerstoffgehaltes niemals Rotbruch zeigt, unter Luftabschluß auf helle Weißglut, so ist es nachher rotbrüchig. Der Sauerstoffgehalt der Schlacke ist also durch die hohe Erhitzung ins Eisen übergegangen, was bei den Temperaturen des Puddelprozesses selbst, also bis etwa 1400 °, noch nicht eingetreten war. Diese Lösung des Sauerstoffs in Eisen dürfte nun auch der Grund für das Verschwinden der schädlichen Eigenschaften des Schwefel- und Sauerstoffgehaltes bei Weißglut sein.

* Stahl und Eisen 1907, S. 48.

Die Minderwertigkeit des FeS-haltigen Eisens bei gewöhnlicher Temperatur ist auf die bei 138 ° unter Dilation vor sich gehende Umwandlung des FeS bzw. der Mischkristalle mit maximal 7 % Fe zurückzuführen. Treitschke und Tammann (l. c.) stellten fest, daß in einer genügend dicken Eisenhülle eingeschlossene Partikel von FeS bei Zimmertemperatur einen Druck bis nahe an 3000 Atm. auf das sie umgebende Eisen ausüben können.

Kurze Zusammenfassung der Resultate.

1. Der Schmelzpunkt der Verbindung FeS wurde zu 1193 °, der eines Eisens mit 0,16 % Fremdkörpern zu 1525 ° gefunden.
2. Das Zustandsdiagramm FeS-Fe wurde neu bearbeitet. Es zeigt in seinem oberen Teile angenähert den Typus V a nach Roozeboom.
3. Die Mischkristallbildung auf der Seite des Eisens ist praktisch zu vernachlässigen.
4. Beide Umwandlungspunkte des Fe werden durch Anwesenheit von S nicht verändert.
5. Es wurde eine bisher unbekannte Umwandlung des FeS bei 298 °, die bei der Abkühlung mit Kontraktion verbunden ist, thermisch und dilatometrisch nachgewiesen.
6. Die Umwandlung bei 138 ° wurde in der von Rinne und Böke angegebenen Form bestätigt gefunden.
7. Der Rotbruch im schwefelhaltigen Eisen ist auf die Sauerstoffaufnahme des Eutektikums FeS-Fe zurückzuführen.

Die Versuche und Analysen wurden im metallographischen Laboratorium der Königlichen Bergakademie zu Berlin ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. R. Loebe, der mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab und mich bei der Ausführung derselben mit Rat und Tat unterstützte, spreche ich meinen verbindlichsten Dank dafür aus.

Lebenslauf des Verfassers.

Ich, Erich Becker, bin am 8. Oktober 1885 in Wiesau, Krs. Sagan, als Sohn des herzoglichen Oberförsters Julius Becker geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1892 bis 1896 besuchte ich die Dorfschule in Wiesau. Im Frühjahr 1896 wurde ich in die Sexta des Königlichen humanistischen Gymnasiums zu Sorau n. L. aufgenommen und erhielt dort im März 1905 das Reifezeugnis. Bis zum 1. November desselben Jahres hielt ich mich als Hüttenpraktikant in Oberschlesien auf, nachher studierte ich 5 Semester an der Bergakademie in Berlin. Meine Lehrer waren Herr Geheimrat Wedding, Herr Geheimrat Scheibe, Herr Professor Stavenhagen, Herr Professor Vater und Herr Professor Jahnke. Im Oktober 1907 bestand ich in Berlin die Diplom-Vorprüfung. Im Sommerhalbjahr 1908 studierte ich in Aachen und hörte hauptsächlich bei Herrn Geheimrat Wüst und Herrn Professor Goerens.

Die nächsten drei Semester war ich wieder in Berlin an der Bergakademie als Studierender eingeschrieben. Ich besuchte nun besonders die Vorlesungen von Herrn Professor Eichhoff über praktische Eisenhüttenkunde, von Herrn Professor Vater über Maschinenlehre, von Herrn Dr. Krug über Eisenprobierkunde und von Herrn Dr. Loebe über Metallographie. Im Januar 1910 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung für die Fachrichtung der Eisenhüttenkunde. Seitdem bin ich Assistent an der Königlichen Bergakademie zu Berlin und zwar in der Abteilung für Eisenhüttenkunde.

Gedruckt bei August Bagel, Düsseldorf.